

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 25 • HEFT 4 • FEBRUAR 1936

Die Röntgeninterferenzen an Diamant als wellenmechanisches Problem. Teil I

Von P. P. Ewald und H. Hönl

(Mit 7 Figuren)

§ 1. Das Problem und die Behandlungsweise

Unter den nichtmetallischen Elementen im festen Zustand ist der Diamant ausgezeichnet durch die Einfachheit seines Gitters, die Symmetrie der aufbauenden Atome und die ausgesprochen homöopolare Bindung vom Typ der gerichteten Valenz. Seine wellenmechanische Behandlung wäre ein Gegenstück zu den entsprechenden Untersuchungen an polaren Gittern und an Metallen, (Hylleraas LiH; Wigner, Slater u. a. Li, Na, Cu).

Im folgenden wird für Diamant die Frage der Ladungsverteilung nullter Ordnung erörtert, ohne auf die eigentliche Dynamik (Termverschiebungen usw.) einzugehen, die an anderen Stellen bearbeitet wird¹⁾.

Diese Ladungsverteilung bietet bei Diamant besonderes Interesse wegen des Auftretens der sogenannten *verbotenen Röntgeninterferenzen*, insbesondere (222). Das Diamantgitter, aus punktförmigen Streuzentren aufgebaut gedacht, verlangt eine völlige Auslöschung aller Interferenzen der Form $h_1 + h_2 + h_3 = 4n + 2$ (h_1, h_2, h_3 die Ordnung der Interferenz bezogen auf die Würfelzelle von 8 Atomen Inhalt, n eine ganze Zahl). Auch wenn die ausgedehnt gedachten streuenden Atome sämtlich durch Parallelverschiebung auseinander hervorgingen oder wenn jedes von ihnen eine zentrosymmetrische Ladungsverteilung trüge, müßten die Interferenzen $4n + 2$ ausgelöscht sein. Das beobachtete Auftreten des Reflexes (222) mit einer zwar kleinen, aber genau meßbaren Intensität zeigt somit mit voller Sicherheit die „unrunde“ Gestalt der Kohlenstoffatome im Diamant an.

Die allgemeine Theorie der gerichteten Valenz hat gelehrt, daß durch die „Spinabsättigung“ zweier valenzmäßig verbundenen Atome eine Ladungsansammlung zwischen ihnen entsteht, die sich als unmittelbare Folge der wellenmechanischen Formulierung des Pauli-

1) F. Hund u. B. Mrowka, Abh. Sächs. Ak. d. Wiss. Math.-physikal. 1935. S. 185; G. E. Kimball, J. Chem. Physics 1935.

prinzips ansehen läßt, das schon in nullter Näherung zur Bildung bestimmter Kombinationen der Grundzustände der isolierten Atome nötig ist. Eine solche Ladungsdichte zwischen den Kohlenstoffatomen tritt auch im Diamant auf und es ist zu vermuten, daß hierdurch bereits die erforderliche „Tetraedergestalt“ der Diamantatome erzielt wird. Ob diese Valenzladungsdichte nullter Näherung hinreicht, um die Interferenzbeobachtungen am Diamant zu erklären, ist die in unserer Arbeit behandelte Frage. Man wird, um dies zu bejahen, nicht allein verlangen müssen, daß der Reflex 222 größenordnungsmäßig richtig wiedergegeben wird, sondern muß sich auch überzeugen, daß die weiteren, experimentell wiederholt vergeblich gesuchten anderen Reflexe der Form $4n + 2$ nicht mit beobachtbaren Intensitäten entstehen.

Der vorgezeichnete Weg für die Untersuchung der Ladungsdichte geht aus von der hochdimensionalen Schrödingergleichung für den ganzen (zunächst als endlich gedachten) Kristall. Sind $x_1 \dots x_n$ die Koordinaten der einzelnen Elektronen, $U(x_1 \dots x_n)$, die dem Pauliprinzip genügende Lösung der hochdimensionalen Schrödingergleichung, so gelangt man von dieser zu der Dichte $\rho_1(x_1)$ eines Elektrons im dreidimensionalen Raum des Diamantgitters zurück durch eine Integration über die Koordinaten der restlichen Elektronen:

$$(1) \quad \rho_1(x_1) = \int U(x_1 \dots x_n) U^*(x_1 \dots x_n) dx_2 \dots dx_n.$$

In dieser Bestimmung wäre (wenn sie rechnerisch durchführbar wäre), die *Austauschwirkung* der Elektronen voll berücksichtigt.

Dieser Gedankengang, der im London-Heitler-Verfahren mit bestem Erfolg auf das H_2 -Molekül angewandt wird, enthält gewisse, bisher anscheinend nicht hervorgehobene Schwierigkeiten bei der Anwendung auf Systeme von vielen (n)-Elektronen, die beim Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ vordringlich werden. Die elementaren Funktionen, die sich je auf ein an einen bestimmten Atomkern gebundenes Elektron, bzw. auf ein an ein Kernpaar gebundenes Elektronenpaar (vgl. nächsten Paragraph) beziehen, müssen nämlich, um die dem Pauliprinzip genügende Funktion nullter Näherung $U(x_1 \dots x_n)$ zu liefern, in Form einer n -reihigen Determinante zusammengefügt werden. Die Integration in (1) betrifft die Produkte der elementaren Funktionen und führt zu Konvergenzschwierigkeiten, unbeschadet der Tatsache, daß die elementaren Funktionen schnell abfallen und daher im dreidimensionalen Raum nur in geringer Zahl zur Deckung gelangen würden. Auch bei einer endlichen, aber großen Zahl n , wo es sich nicht direkt um Divergenz handelt, wird man nicht zugestehen wollen, daß die Ladungsdichte

im Innern des Kristalls wesentlich durch seine Gesamtausdehnung bestimmt wird.

Wir haben aus dieser Schwierigkeit keinen klaren Ausweg gesehen. Es ist jedoch zu vermuten, daß sie allein eine solche der Annäherung ist. Darum hat uns diese Divergenz nicht entmutigt, die Rechnung an den nicht divergierenden Teilen durchzuführen. Hierin bestärkte uns die Erfahrung, die Hylleraas¹⁾ am LiH gewonnen hat. Seine Methode gleicht der unseren, aber das Ziel seiner Rechnung ist nicht die Ladungsverteilung in nullter, sondern der Energiewert in erster Ordnung. Die formalen Divergenzschwierigkeiten treten in seiner Rechnung, wie wir uns überzeugt haben, genau so auf wie bei uns. Um aber die Aufteilbarkeit der Gitterenergie in eine Summe von Energieanteilen, die sich je auf ein Ionenpaar beziehen, zu erreichen, unterdrückt er die störenden Glieder in der Determinante und erzwingt damit zugleich die Konvergenz. Für dies Verfahren spricht die vorzügliche Übereinstimmung seiner Rechnungswerte (Energie und Gitterkonstante) mit den beobachteten. Indem auch wir die divergenten Teile der Summen fortlassen, führen wir eine, der Hylleraasschen Forderung ähnliche physikalische Folge ein: daß nämlich die gesamte Ladungsdichte sich additiv zusammensetzt aus den Dichten, die je einem Paar von Valenzbetätigungen entsprechen (vgl. § 2). Wie weit ein solcher Ansatz — als Ersatz für die folgerichtige Behandlung der n -reihigen Determinanten — trägt, soll durch die Berechnung der Wirkung für den Röntgenreflex 222 in dieser Arbeit untersucht werden.

§ 2. Charakter der Eigenfunktion des Diamantgitters und der Ladungsverteilung. Vereinfachte Behandlung

a) Um den Grundzug des Diamantgitters, die homöopolare Bindung der C-Atome, von vornherein zum Ausdruck zu bringen, betrachten wir als elementare Funktionen für seinen wellenmechanischen Aufbau die Eigenfunktionen der Paare von Elektronen, welche zu zwei Nachbaratomen gehörend für die Bindung der Atome verantwortlich sind. Seien α_1 und α_2 die Eigenfunktionen der beiden Elektronen entgegengesetzten Spins der ungestörten Atome und unterscheiden wir die Elektronen selbst durch die Indizes 1 und 1', so haben wir für die Eigenfunktion des Elektronenpaares (1, 1') gemäß der bekannten Theorie der homöopolaren Valenzabsättigung die in den Koordinaten der Elektronen symmetrische Funktion

$$(1) \quad \alpha(11') = \alpha_1(1)\alpha_2(1') + \alpha_2(1)\alpha_1(1')$$

1) E. A. Hylleraas, Ztschr. f. Phys. 63. S. 771. 1930.

anzusehen. Diese Funktion stellt, da weitere Elektronen gleicher Energie an der Bindung nicht teilnehmen können, gewissermaßen eine „abgeschlossene Schale“ dar und man wird somit den Aufbau der Atome zum Diamantgitter als eine Wechselwirkung von abgeschlossenen Schalen in dem bezeichneten Sinne auffassen können. Der Zusammenfassung der Atome zu dem Gesamtsystem des Gitters entspricht bei wellenmechanischer Einkleidung des Problems eine hochdimensionale Gesamteigenfunktion U , welche wegen des Pauliprinzipis bestimmten Symmetriebedingungen zu genügen hat; in „nullter Näherung“ ist (von der Normierung ist zunächst abgesehen)

$$(2) \quad U = \sum_{\alpha, \beta, \dots, \tau} \begin{vmatrix} \alpha(1, 1') & \alpha(1, 2') & \dots & \alpha(1, n') \\ \beta(2, 1') & \beta(2, 2') & \dots & \beta(2, n') \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \tau(n, 1') & \tau(n, 2') & \dots & \tau(n, n') \end{vmatrix},$$

wobei über alle Permutationen der n „Valenz-Eigenfunktionen“ $\alpha, \beta, \dots, \tau$ bei festgehaltener Ordnung der Elektronenindizes zu summieren ist. Die Funktion U genügt in der Tat den an sie zu stellenden Forderungen: Vertauscht man zwei Elektronen mit gestrichenen Koordinaten, so ändert jede Determinante und somit U das Vorzeichen; vertauscht man aber zwei Elektronen mit nicht gestrichenen Koordinaten (andere Spinart), so kann man durch Vertauschung zweier Zeilen wieder dieselbe Funktion, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen, erhalten. Schließlich ändert sich U nicht, wenn man alle Elektronen $1, 2, \dots, n$ der Reihe nach mit $1', 2', \dots, n'$ vertauscht¹⁾.

b) Die weitere Behandlung der Gesamtfunktion U in der Form der Determinante (2), sowie die Ermittlung der hieraus hervorgehenden Ladungsverteilung ist wesentlich eine kombinatorische Aufgabe. Sowohl um einen Überblick über die hierbei auftretenden Verhältnisse zu gewinnen als auch um den komplizierten allgemeinen Fall auf einen einfacheren zurückführen zu können, betrachten wir zunächst den Fall von *zwei Elektronenpaaren* α und β .

Hierbei haben wir nach (1) und (2)

$$(3) \quad U = \begin{vmatrix} \alpha(11') & \alpha(12') \\ \beta(21') & \beta(22') \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \beta(11') & \beta(12') \\ \alpha(21') & \alpha(22') \end{vmatrix} \\ = \alpha(11') \beta(22') - \alpha(12') \beta(21') \\ + \beta(11') \alpha(22') - \beta(12') \alpha(21'),$$

1) Vgl. auch Hylleraas, a. a. O.

wobei

$$(4) \quad \begin{aligned} \alpha(11') &= \alpha_1(1) \alpha_2(1') + \alpha_2(1) \alpha_1(1') \\ \beta(11') &= \beta_1(1) \beta_2(1') + \beta_2(1) \beta_1(1') \end{aligned}$$

usf. Geht man zur Ladungsdichte $\varrho(1)$ für das Elektron 1

$$(5) \quad \varrho(1) = \int U U^* d\bar{\mathbf{r}}_1, \quad d\bar{\mathbf{r}}_1 = d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \cdot d\mathbf{r}_{2'}$$

über, so treten nach (3) die folgenden 4 Typen von Integralen auf:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} (A) &: \int |\alpha(11')|^2 d\mathbf{r}_1 \cdot \int \int |\beta(22')|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_{2'}, \\ (B) &: \int \int \int \alpha(11') \alpha^*(12') \cdot \beta(22') \beta^*(21') d\bar{\mathbf{r}}_1 \\ (C) &: \int \alpha(11') \beta^*(11') d\mathbf{r}_1 \cdot \int \int \beta(22') \alpha^*(22') d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_{2'}, \\ (D) &: \int \int \int \alpha(11') \beta^*(12') \beta(22') \alpha^*(21') d\bar{\mathbf{r}}_1; \end{aligned} \right.$$

ferner Integrale, welche aus diesen durch Vertauschung von α und β hervorgehen. Den Typus (A) haben auch diejenigen Integrale, bei welchen 1' mit 2' vertauscht ist. Bezeichnen wir abkürzend die „Nichtorthogonalitäten“ durch:

$$(7) \quad \int \alpha_1(1) \alpha_2(1) d\mathbf{r}_1 = (\alpha_1 \alpha_2), \quad \int \alpha_1(11) \beta_1(1) d\mathbf{r}_1 = (\alpha_1 \beta_1), \dots,$$

usf., wobei wegen der Gleichartigkeit aller Eigenfunktionen

$$(8) \quad (\alpha_1 \alpha_2) = (\beta_1 \beta_2) = S,$$

so ergibt Einsetzen von (4) in die Ausdrücke (6) nach einfacher längerer Rechnung:

$$(9) \quad \int U U^* d\bar{\mathbf{r}}_1 = A_\alpha + B_\beta + B_{\alpha, \beta} + B_{\beta, \alpha} + C_{(\alpha \beta)} + D_{(\alpha \beta)};$$

$$(10a) \quad A_\alpha = 2(1 + S^2) \{ |\alpha_1|^2 + S(\alpha_1 \alpha_2^* + \alpha_1^* \alpha_2) + |\alpha_2|^2 \},$$

$$(10b) \quad \left\{ \begin{aligned} B_{\alpha, \beta} &= -2 |\alpha_1|^2 \{ (\alpha_2 \beta_1)^2 + 2S(\alpha_2 \beta_1)(\alpha_2 \beta_2) + (\alpha_2 \beta_2)^2 \} \\ &\quad - 4 \alpha_1 \alpha_2^* \{ (\alpha_2 \beta_1)(\alpha_1 \beta_1) + (\alpha_2 \beta_2)(\alpha_1 \beta_2) \\ &\quad \quad + S[(\alpha_2 \beta_1)(\alpha_1 \beta_2) + (\alpha_2 \beta_2)(\alpha_2 \beta_1)] \} \\ &\quad - 2 |\alpha_2|^2 \{ (\alpha_1 \beta_1)^2 + 2S(\alpha_1 \beta_1)(\alpha_1 \beta_2) + (\alpha_1 \beta_2)^2 \}, \end{aligned} \right.$$

$$(10c) \quad \left\{ \begin{aligned} C_{(\alpha, \beta)} &= 4[(\alpha_1 \beta_1)(\alpha_2 \beta_2) + (\alpha_1 \beta_2)(\alpha_2 \beta_1)] \\ &\quad \cdot \{ (\alpha_2 \beta_2) \alpha_1 \beta_1^* + (\alpha_2 \beta_1) \alpha_1 \beta_2^* + (\alpha_1 \beta_2) \beta_2 \beta_1^* + (\alpha_1 \beta_1) \alpha_2 \beta_2^* \} \\ &\quad + \text{konjug. kompl. Glied,} \end{aligned} \right.$$

$$(10c) \quad \left\{ \begin{aligned} D_{(\alpha, \beta)} &= -2 \alpha_1 \beta_1^* \{ (\alpha_1 \beta_1) + S[(\alpha_1 \beta_2) + (\alpha_2 \beta_1)] + S^2(\alpha_2 \beta_2) \} \\ &\quad - 2 \alpha_1 \beta_2^* \{ \quad \quad \quad \} \\ &\quad - 2 \alpha_2 \beta_1^* \{ \quad \quad \quad \} \\ &\quad - 2 \alpha_2 \beta_2^* \{ \quad \quad \quad \} \\ &\quad + \text{konj. kompl. Glied.} \end{aligned} \right.$$

In den Ausdrücken A_α bis $D_{(\alpha,\beta)}$ sind die Funktionen $|\alpha_1|^2, \alpha_1 \beta_2^*$ usw. stets für das Argument 1 zu nehmen.

c) Es scheint naheliegend, beim Übergang zur *Gesamtladungsdichte des Gitters* diese aus den Überlagerungen von je zwei homöopolar abgesättigten Elektronenpaaren additiv aufzubauen. Die hierbei auftretenden Doppelsummen würden wegen des exponentiellen Abklingens der Eigenfunktionen der Atome jedenfalls sehr rasch konvergieren, so daß man durch Berücksichtigung nur weniger Nachbarn die Gesamtdichte erhalten würde. Diesem Vorgehen stellt sich zunächst die prinzipielle Schwierigkeit entgegen, daß die Überlagerungsdichte zweier Paare durch die Anwesenheit schon eines dritten beim „Herunterprojizieren“ der hochdimensionalen UU^* -Verteilung in dem dreidimensionalen Raum verändert wird. Es scheint daher nichts anderes übrig zu bleiben, als der Berechnung der Gesamtdichte UU^* den Ansatz für U in Form der Determinante (2) zugrunde zu legen und schließlich zum Limes des unendlich ausgedehnten Gitters überzugehen.

Die Frage, wie dies möglich ist, hängt aufs engste mit der der *Normierung* der in (2) ohne Normierungsfaktor angegebenen Eigenfunktion U zusammen. Es ist nämlich statt (1) genauer zu schreiben

$$\varrho(1) = \frac{\int U(1' \dots n n') \cdot U^*(1 \dots n') d\tau_1' \dots d\tau_{n'}'}{\int U(1 \dots n') U^*(1 \dots n') d\tau_1 \dots d\tau_{n'}},$$

wobei in dem normierenden Nenner die Integration auch über die Koordinaten des Elektrons 1 geht, im Gegensatz zum Zähler. Zähler wie Nenner werden im $\lim n \rightarrow \infty$ selbst unendlich groß. Es ist uns bisher nicht gelungen, zu zeigen, daß der Quotient einen festen Wert annimmt oder diesen gar anzugeben¹⁾. Die Divergenz ist kombinatorischen Ursprungs; wir haben darin eine Folge des „Herunterprojizierens“ aus dem hochdimensionalen Raum in den dreidimensionalen zu erblicken, die ganz unabhängig von der räumlichen Erstreckung der einzelnen Valenzeigenfunktion auftritt, sofern nur überhaupt eine Überdeckung von Nachbareigenfunktionen besteht.

Beim Quadrieren und Integrieren der Determinantensumme (2) werden nämlich die Koordinaten irgendeines Elektrons s' (ebenso s) in jedem Gliede der entstehenden Summe an 2 Stellen unterm Integral stehen: Hierbei sind 4 Typen von Gliedern bezüglich s' zu unterscheiden und zwar:

1) Wir hoffen jedoch in einem Teil 2 dieser Arbeit demnächst hierzu einen Beitrag zu liefern (Anm. b. d. Korrr.).

1. „volle Selbstüberdeckungen“, wenn in beiden Faktoren die Valenzeigenfunktion derselben Valenz und desselben Elektronenpaars steht:

$$\delta(s, s') \delta^*(s, s').$$

2. „halbe Selbstüberdeckungen“, falls die Valenz für beide Faktoren die gleiche ist, aber das Elektron s' in beiden Faktoren mit verschiedenen Elektronen gekoppelt ist:

$$\delta(s, s') \delta^*(t, s').$$

3. „halbe Fremdüberdeckungen“ — die Eigenfunktionen gehören näher oder weiter benachbarten Valenzen an, sind aber mit dem gleichen Elektronenpaar besetzt:

$$\delta(s, s') \mu^*(s, s').$$

4. „volle Fremdüberdeckungen“ — wie 3., nur daß s' mit verschiedenen Elektronen zusammengefaßt ist:

$$\delta(s, s') \mu^*(t, s').$$

Bei der Integration nach s' werden 1) und 2) infolge der besonderen Struktur der Valenzeigenfunktionen [Gl. (4)] zu Funktionen mit gleichen Koeffizienten führen, die größer sind als die entsprechenden durch Integration nach s' entstehenden Koeffizienten bei der Überdeckung in den Fällen 3) und 4), die zudem mit steigendem Abstand der Valenzstellen sehr schnell klein werden. Wird nun auch die Integration nach weiteren Elektronen im Kristall vorgenommen, so treten die Glieder mit „vollen Selbstüberdeckungen“ noch weiter hervor.

Die zu integrierenden Glieder des Determinantenquadrates unterscheiden sich durch die Zahl der Selbstüberdeckungen. Berechnen wir $\varrho(1)$, so integrieren wir zunächst über die $n - 2$ Elektronen der übrigen Valenzen und dabei können maximal $n - 2$ Selbstüberdeckungen entstehen, während 1 in einer der Verbindungen

$$(A'): \delta(1 s') \delta^*(1 s') \mu(t t') \mu^*(t, t')$$

$$(B'): \delta(1 s') \delta^*(1 t') \mu(t t') \mu^*(t, s')$$

$$(C'): \delta(1 s') \mu^*(1 s') \mu(t t') \delta^*(t, t')$$

$$(D'): \delta(1 s') \mu^*(1 t') \mu(t t') \delta^*(t, s')$$

vorkommt, die über die Elektronenkoordinaten t, t' und s' noch zu integrieren sind, wobei in (A') noch eine weitere volle Selbstüberdeckung der Valenzfunktion μ eintritt.

Ungeachtet nun, daß die Glieder mit „halben“ bzw. „Fremdüberdeckungen“ im strengen Ausdruck $\varrho(1)$ wegen ihrer großen Zahl

trotz kleineren Einzelwertes überwiegen, suchen wir denjenigen Bestandteil von $\varrho(1)$ auf, der aus den größten Einzelgliedern entsteht. Es genügt dabei offenbar, das Elektron 1 in der Valenzfunktion α (und α^*) anzunehmen, d. h. bei den Permutationen (2) α je in einem Faktor mit 1 verknüpft zu lassen (vgl. $A', \dots D'$). Denn die hierbei unterdrückten Permutationen bewirken nur, daß die gleiche Verteilung, die für $\varrho(1)$ an der Stelle der Ausgangsvalenz α berechnet wird, auch an allen anderen Valenzen eintritt — d. h. diese weiteren Permutationen stellen nur die Periodizität von $\varrho(1)$ her. Dies wird aber ebensogut nachträglich durch Übergang vom Fourierintegral zur Fourierreihe erreicht (§ 6).

Somit können wir die Vereinfachung des Problems, die wir vornehmen, so aussprechen: *Wir beschränken die teilweisen bzw. Fremdüberdeckungen auf die eine Valenzstelle (α), in der das Elektron 1 vorkommt.* Von dem der Theorie der Mehrelektronensysteme zugrundeliegenden Gedanken der Austauschmöglichkeit machen wir somit nur für das Elektron 1 im Verein mit seinen benachbarten Austauschpartnern Gebrauch, während weitergehende Austauschmöglichkeiten im Gitter unterdrückt werden. Mehr formal ausgedrückt können wir auch sagen, daß wir die durch (2) vorgeschriebene Symmetrie der Gesamteigenfunktion U keineswegs voll, ja sogar bei weitem nicht ausnützen. Wir sehen uns aber zu dieser weitgehenden Vereinfachung des Problems aus mathematischen Gründen genötigt, da es nur auf diese Weise gelungen ist, die erforderliche Normierung von U durchzuführen.

Das Ergebnis der geschilderten Beschränkung läßt sich, wie der folgende Abschnitt d) zeigt, dahin zusammenfassen, daß wir die Gesamtladungsdichte additiv aufbauen können aus Überlagerungsdichten, die je zwei Elektronenpaaren gemäß (9) und (10) zukommen; wir finden also für eine große Anzahl von Elektronenpaaren, von der nachträglich anzubringenden Normierung abgesehen:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho(1) &= A + B + C + D \\ &= \sum_{\alpha} A_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} B_{\alpha, \beta} + \sum_{\alpha, \beta} C_{(\alpha, \beta)} + \sum_{\alpha, \beta} D_{(\alpha, \beta)} + \dots \end{aligned} \right.$$

Hierbei ist zu beachten, daß $\sum_{\alpha, \beta} B_{\alpha, \beta}$ über alle Indizes α, β einzeln zu erstrecken ist mit Ausschluß von $\alpha = \beta$, während die beiden letzten Summen für alle Paare (α, β) nur einmal zu nehmen sind, wie wir auch durch die Schreibweise andeuten; $+\dots$ deutet auf die weggelassenen (divergenten) Bestandteile hin. Die angeschriebenen Summen konvergieren für jede Stelle im Gitter sehr schnell. Die

Normierung ist nachträglich so zu bestimmen, daß das über den ganzen Kristall erstreckte Integral

$$(12) \quad \int \rho(1) d\tau_1 = 1$$

bzw.

$$(12') \quad \sum_{k=1}^{N_e} \int \rho(k) d\tau_k = N_e$$

wird, wenn $N_e = 4N$ die Anzahl der bindenden L -Elektronen im Gitter von der Atomzahl $N = \frac{n}{2}$ ist.

d) Für ein System von n Elektronenpaaren mit den Eigenfunktionen $\alpha, \beta, \dots, \tau$ ordnen wir die Glieder der Summe (2) wie folgt¹⁾:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} U = & \sum_{\beta, \gamma, \dots, \tau} \begin{vmatrix} \alpha(11') \dots (1n') \\ \beta(21') \dots (2n') \\ \vdots \\ \tau(n1') \dots (nn') \end{vmatrix} + \sum_{\alpha, \gamma, \dots, \tau} \begin{vmatrix} \beta(11') \dots (1n') \\ \alpha(21') \dots (2n') \\ \vdots \\ \tau(n1') \dots (nn') \end{vmatrix} \\ & + \dots + \sum_{\alpha, \beta, \dots, \sigma} \begin{vmatrix} \tau(11') \dots (1n') \\ \alpha(21') \dots (2n') \\ \vdots \\ \sigma(n1') \dots (nn') \end{vmatrix} \end{aligned} \right.$$

In der ersten Zeile stehen der Reihe nach die Eigenfunktionen $\alpha, \beta, \dots, \tau$ mit den Argumenten $(11'), (12') \dots (1n')$; die übrigen $n-1$ Zeilen enthalten in jedem Summenglied je eine Permutation der übrigen Eigenfunktionen, so daß jede Summe $(n-1)!$ Glieder enthält.

Zur Ladungsdichte $\rho(1) = \int U U^* d\tau_1$ übergehend zeigt sich, daß sich $\rho(1)$ aus einer sehr großen Anzahl unter sich gleicher Terme zusammensetzt. Es genügt, sich bei $U U^*$ auf Glieder zu beschränken, in welchen die Faktoren $\alpha(1, \cdot) \alpha^*(1, \cdot)$ und $\alpha(1, \cdot) \beta^*(1, \cdot)$ für zwei bestimmte Paare α, β auftreten, da für alle anderen Paare dasselbe herauskommt.

Wir wollen zunächst die Anzahl von Gliedern in $U U^*$ bestimmen, welche unter sich gleiche Beiträge zur Ladungsdichte $\rho(1)$ liefern. Die hierbei auftretenden Typen von Integralen entsprechen den Typen (A), (B), (C), (D) beim Problem von zwei Elektronenpaaren (§ 2).

(A): Die Anzahl der „Quadrate“ $|\alpha(1, s')|^2$ ist $n(n-1)!$

1) Die Schreibweise ist hier in leicht verständlicher Weise gegenüber (2), § 2 vereinfacht worden.

Hierzu kommen ferner Glieder, die $\alpha(1, s') \alpha^*(1, s')$ als „doppelte Produkte“ enthalten, wobei der erste Faktor $\alpha(1, s')$ zu einer bestimmten Permutation der Elemente $\beta, \gamma \dots \tau$, der zweite Faktor $\alpha^*(1, s')$ zu einer bestimmten anderen Permutation der Elemente $\beta^*, \gamma^* \dots \tau^*$ gehört. Die Anzahl dieser Glieder ist $n \binom{n-1}{2}$.

Die Gesamtzahl p ist demnach (bei den „doppelten Produkten“ ist der Faktor 2 hinzuzufügen):

$$(14a) \quad p = n(n-1)! + 2n \binom{n-1}{2} = n\{(n-1)!\}^2.$$

(B): Die Anzahl der Glieder, welche die Faktoren $\alpha(1, s') \alpha^*(1, t')$ enthalten, wo $s' \neq t'$, ist

$$(14b) \quad q = \binom{n}{2} \{(n-1)!\}^2.$$

(C): Die Anzahl der Glieder mit den Faktoren $\alpha(1, s') \beta^*(1, s')$ ist gleich

$$(14c) \quad r = n\{(n-1)!\}^2.$$

(D): Die Anzahl der Glieder mit den Faktoren $\alpha(1, s') \beta^*(1, t')$, $s' \neq t'$, ist gleich

$$(14d) \quad s = n(n-1)\{(n-1)!\}^2.$$

Berücksichtigt man bei (B), (C) und (D), daß die zugehörigen konjugiert komplexen Faktoren ebenso oft auftreten wie die angegebenen (reelle Ladungsdichte), so ergibt sich die einfache Proportion:

$$(15) \quad p : 2q : 2r : 2s = n : n(n-1) : 2n : 2n(n-1).$$

Man sieht, daß diese Proportion sich in Limes $n \rightarrow \infty$ keiner bestimmten Grenze annähert. Wir zeigen jetzt, daß bei der Entwicklung der zu integrierenden Produkte von $(n-1)$ -reihigen Determinanten gerade solche Faktoren auftreten, welche bei gewissen Vorsichtsmaßnahmen (vgl. unten), im Limes $n \rightarrow \infty$ zu einer bestimmten Proportion führen:

Wir greifen unter den Gliedern, die wir unter (A) aufgezählt haben, ein bestimmtes heraus, z. B. dasjenige, bei welchem $\alpha(1, 1')$ und $\alpha^*(11')$ der Determinante mit der natürlichen Reihenfolge der Elemente und ihrer Konjugiert-Komplexen entnommen sind. Integration über die Koordinate $1'$ liefert zunächst den Faktor

$$(16) \quad |\alpha_1(1)|^2 + S[\alpha_1(1) \alpha_2^*(1) + \alpha_1^*(1) \alpha_2(1)] + |\alpha_2(1)|^2.$$

Hierzu tritt als zweiter Faktor

$$(17) \quad A' = \int \int \dots \int_{(2n-2)} \begin{vmatrix} \beta(22') \dots (2n') \\ \gamma(32') \dots (3n') \\ \vdots \\ \tau(n2') \dots (nn') \end{vmatrix}^2 d\tau_2 \dots d\tau_n \cdot d\tau_{2'} \dots d\tau_{n'}.$$

Das Quadrat der Determinante kann geschrieben werden

$$(18) \quad |\sum \pm \beta(2 \cdot) \gamma(3 \cdot) \dots \tau(n \cdot)|^2;$$

\sum ist zu erstrecken über die $(n-1)!$ Glieder, welche den $(n-1)!$ Verteilungen der Zahlen $2', 3' \dots n'$ auf die leeren Argumentenstellen entsprechen, während das Vorzeichen durch die Zahl der Nichtfolgen der Zahlen $2', 3' \dots n'$ bestimmt ist.

Von den in (17) vorgeschriebenen Integrationen behalten wir, wie oben auseinandergesetzt, nur diejenigen bei, die die höchsten Potenzen von

$$(19) \quad \int \mu(s t') \mu^*(s t') d\tau_s d\tau_{t'} = 2(1 + S^2)$$

[vgl. (8) und (10a)] geben.

(A): Offenbar gibt es $(n-1)!$ größte Glieder, welche den Faktor $2(1 + S^2)$ in der $(n-1)$ -ten Potenz enthalten. Die Entwicklung von A' beginnt daher mit

$$(20) \quad A' = (n-1)! 2^{n-1} (1 + S^2)^{n-1} + \dots$$

(B): Von den unter (B) angeführten Gliedern greifen wir z. B. heraus:

$$\begin{aligned} & \int \dots \int_{(2n-1)} \alpha(11') \alpha^*(12') \begin{vmatrix} \beta(22') \dots (2n') \\ \vdots \\ \tau(n2') \dots (nn') \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \beta^*(23') \dots (2n')(21') \\ \vdots \\ \tau^*(n3') \dots (nn')(n1') \end{vmatrix} \\ & \cdot d\tau_2 \dots d\tau_n \cdot d\tau_{1'} d\tau_{2'} \dots d\tau_{n'} \end{aligned}$$

Durch vollständige Induktion findet man, daß die Entwicklung des Integrals nach den (absolut) größten Gliedern auf

$$(20b) \quad (n-2)! 2^{n-2} (1 + S^2)^{n-2} \cdot \sum_{\nu}^{(n-1)} B_{a,\nu} + \dots$$

führt [$B_{a,\nu}$ mit der Bedeutung von Gl. (10b)].

(C): Integration von $\alpha(11') \beta^*(11')$ über die Koordinate $1'$ ergibt:

$$(20c) \quad \left\{ \begin{aligned} & (\alpha_2 \beta_2) \alpha_1(1) \beta_1(1) + (\alpha_2 \beta_1) \alpha_1(1) \beta_2^*(1) \\ & + (\alpha_1 \beta_2) \alpha_2(1) \beta_1^*(1) + (\alpha_1 \beta_1) \alpha_2(1) \beta_2^*(1). \end{aligned} \right.$$

Hierzu tritt als Faktor:

$$\begin{aligned} C' = & \int \dots \int_{(2n-2)} \begin{vmatrix} \beta(22') \dots (2n') \\ \gamma(32') \dots (3n') \\ \vdots \\ \tau(n2') \dots (nn') \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha^*(22') \dots (2n') \\ \gamma^*(32') \dots (2n') \\ \vdots \\ \tau^*(n2') \dots (nn') \end{vmatrix} \\ & \cdot d\tau_2 \dots d\tau_n \cdot d\tau_{2'} \dots d\tau_{n'}, \end{aligned}$$

dessen Entwicklung beginnt mit:

$$(20c') \quad \left\{ \begin{aligned} C' &= (n-1)! 2^{n-2} (1 + S^2)^{n-2} \cdot 2 [(\alpha_1 \beta_1) (\alpha_1 \beta_2) \\ &\quad + (\alpha_1 \beta_2) (\alpha_2 \beta_1)] + \dots \end{aligned} \right.$$

(D): Wir greifen heraus:

$$(20d) \quad \iint \dots \int_{(2^{n-1})} \alpha(11') \beta^*(12') \begin{vmatrix} \beta(22') \dots (2n') \\ \gamma(32') \dots (3n') \\ \vdots \\ \tau(n2') \dots (nn') \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha^*(23') \dots (2n')(21') \\ \gamma^*(33') \dots (3n')(31') \\ \vdots \\ \tau^*(n3') \dots (nn')(n1') \end{vmatrix} \\ \cdot d\tau_2 \dots d\tau_n \cdot d\tau_{1'} \cdot d\tau_{2'} \dots d\tau_{n'} \\ = (n-2)! 2^{n-2} (1 + S^2)^{n-2} \cdot D_{(\alpha, \beta)} + \dots$$

[vgl. (10d)].

Bei den Ausdrücken (20a—d) sind bemerkenswert die Faktoren $(n-1)!$ und $(n-2)!$, welche zusammen mit den Anzahlen der Glieder, die in der Proportion (15) stehen, bewirken, daß alle angeführten Glieder zum Endresultat einen endlichen Beitrag von der gleichen Größenordnung in n liefern. (Dies Ergebnis würde nicht mehr gelten für die durch Berücksichtigung der Teil- bzw. Fremdüberdeckungen hinzutretenden Glieder.)

Auf Grund dieser Homogenität in n läßt sich allein aus den berücksichtigten Gliedern mit Hilfe des Normierungsfaktors auch im $\lim n \rightarrow \infty$ ein endlicher Ausdruck für die Ladungsdichte gewinnen. Wir schreiben einstweilen ohne ausdrückliche Angabe dieses Faktors unter Benützung der Definitionen von § 2:

$$(21) \quad \varrho(1) = \int U U^* d\tau_2 \dots d\tau_n \cdot d\tau_{1'} d\tau_{2'} \dots d\tau_{n'} \\ = A_\alpha + \sum_{\gamma} B_{\alpha, \gamma} + C_{(\alpha, \beta)} + D_{(\alpha, \beta)} + \dots$$

+ Wiederholungen an anderen Valenzstellen $\beta, \gamma \dots$. Dieses Resultat ist aber identisch mit dem am Ende des vorigen Paragraphen Gl. (11) ausgesprochenen Satze.

§ 3. Eigenfunktionen des C-Atoms

Wir wenden uns jetzt der Frage zu, wie die bisher unbestimmt gelassenen Eigenfunktionen α, β, \dots für die die Bindung herbeiführenden L -Elektronen des C -Atoms zu spezialisieren sind.

Kennzeichnend für den Aufbau des Diamantgitters ist die zur vollen Auswirkung gelangende 4-Wertigkeit und Tetraedersymmetrie der C -Atome. Einem streng zentralsymmetrischen Kraftfeld entspricht zunächst nach Bohr-Stoner die Aufteilung der Elektronenzahl 4 der halb aufgefüllten L -Schale in die Summanden $2 + 2$, wie dies sowohl im Grundterm des Spektrums des C -Atoms (3P), als auch allgemein in der Systematik der Röntgenspektren (Ab-

schirmungsdublett L_1 gegen $L_{ii, iii}$) zum Ausdruck kommt; im Grundzustand besitzt das C-Atom also zwei Paare von äquivalenten L -Elektronen, nicht vier unter sich äquivalente Elektronen. L. Pauling¹⁾ hat, um der chemischen Vierwertigkeit und Tetraedersymmetrie von C bei vielen Verbindungen, wie CH_4 u. a., wellenmechanisch Rechnung zu tragen, Eigenfunktionen angegeben, welche vier äquivalenten L -Elektronen zugeordnet werden können und gewissermaßen einer „Anregung“ des C-Atoms entsprechen. Obwohl die Paulingschen Funktionen Linearkombinationen aus den Funktionen des „räumlich gequantelten Keplerproblems“ sind, also bei nicht-relativistischer Rechnung zum gleichen Energiewert gehören, ist die aus ihnen resultierende, für das isolierte Atom noch immer kugelsymmetrische Ladungsverteilung doch gegenüber dem Grundzustand abgeändert und entspricht daher einer ebenfalls veränderten, nämlich verkleinerten effektiven Kernladungszahl, also einer Anregung des Atoms. Es scheint im Hinblick auf die Tetraedersymmetrie des C-Atoms im Diamant natürlich, bei unserem Problem von den Paulingschen Funktionen in „nullter Näherung“ auszugehen, wobei die schon in dieser Näherung in Rechnung gesetzte Energiedifferenz von etwa 8–10 Volt gegen den Grundzustand von C auf Kosten der störenden Kräfte der Nachbaratome zu setzen ist.

Sind die nach r , ϑ , φ separierten (nicht normierten) Eigenfunktionen der L -Elektronen

$$(1) \quad \begin{cases} S = (2-s)e^{-s/2}, \\ P_x = s \cdot \sin \vartheta \cos \varphi e^{-s/2}, \\ P_y = s \cdot \sin \vartheta \sin \varphi \cdot e^{-s/2}, \\ P_z = s \cdot \cos \vartheta \cdot e^{-s/2}. \end{cases}$$

$$(2) \quad s = \frac{Z_{\text{eff.}}}{a_0} r, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0,532 \text{ \AA E},$$

so lauten die Paulingschen Funktionen:

$$(3) \quad \begin{cases} \alpha = -S \pm \sqrt{3} P_z, \\ \beta = -S \pm \frac{1}{\sqrt{3}} (-P_z + 2\sqrt{2} P_x), \\ \gamma = -S \pm \frac{1}{\sqrt{3}} (-P_z - 2\sqrt{2} P_x + \sqrt{6} P_y), \\ \delta = -S \pm \frac{1}{\sqrt{3}} (-P_z - 2\sqrt{2} P_x - \sqrt{6} P_y)^2. \end{cases}$$

1) L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, S. 1367. 1931.

2) Beim Zusammenbau dieser Funktionen (3) zu Eigenfunktionen eines Elektronenpaares ist ihnen im Einklang mit der Bezeichnung von § 2 ein Index 1 oder 2 anzuhängen.

Wir heben die folgenden Eigenschaften hervor:

1. Sie genügen als Linearkombinationen aus (1) der Schrödingergleichung für ein zentralsymmetrisches Coulombfeld (Kernladung = Z_{eff}).

2. Sie sind unter sich orthogonal, wobei jeweils alle oberen oder alle unteren Vorzeichen zu wählen sind.

3. Sie gehen auseinander durch die Deckoperationen des Tetraeders hervor.

4. Die Gesamtladungsdichte

$$\rho = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 = 4\{(2-s)^2 + s^2\}e^{-s}$$

ist kugelsymmetrisch, unterscheidet sich aber von der Ladungsverteilung des Grundzustandes

$$\rho_0 = 2S^2 + \frac{2}{3}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) = \left\{2(2-s)^2 + \frac{2}{3}s^2\right\}e^{-s};$$

dabei ist zu beachten, daß die Teildichten S^2 und $P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$ entsprechend der Aufteilung $2 + 2$ gleiche Gesamtladung besitzen

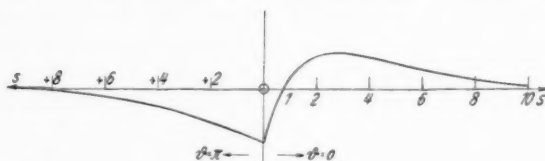


Fig. 1. Unsymmetrischer Verlauf der Paulingschen Eigenfunktion

$$\alpha_+ = A(-2 + s + \sqrt{3}s \cos \vartheta) e^{-s/2}; \text{ rechts } \vartheta = 0, \text{ links } \vartheta = \pi$$

müssen. ρ entspricht gegenüber ρ_0 einer aufgelockerteren, d. h. im Mittel in größerer Entfernung vom Kern befindlichen Ladungsanordnung und mithin kleinerem Z_{eff} .

5. Das Vorzeichen \pm entspricht der Unterscheidung zwischen positivem und negativem Tetraeder bei gegebenem orthogonalen Achsensystem.

6. Der Funktionsverlauf z. B. von

$$\alpha_+ = \{-2 + s + \sqrt{3}s \cos \vartheta\} e^{-s/2}$$

ist für $\vartheta < \frac{\pi}{2}$ und $\vartheta > \frac{\pi}{2}$ stark verschieden (α_+ bezieht sich auf das positive Zeichen vor $\sqrt{3}$). Für $\vartheta = \pi$ ist α_+ stets negativ und verhält sich asymptotisch für großes s wie $(\sqrt{3} - 1)s e^{-s/2} = 0,73 s e^{-s/2}$; für $\vartheta = 0$ dagegen hat α_+ bei $s = -0,73$ eine Nullstelle und verhält sich asymptotisch wie $(\sqrt{3} + 1)s e^{-s/2} = +2,73 s e^{-s/2}$. Da eine Vertauschung von ϑ mit $\pi - \vartheta$ identisch ist mit einer Ver-

tauschung von α_+ und α_- , so wird die dynamische Wechselwirkung zweier benachbarter C-Atome wesentlich davon abhängen, welches Vorzeichen wir in den Ausdrücken (3) annehmen (§ 4).

§ 4. Nichtorthogonalitäten

Wir berechnen nunmehr nach Wahl der speziellen Eigenfunktionen (1), (2), (3) (§ 3) die nach § 2 auftretenden Nichtorthogonalitätsintegrale. Dabei beschränken wir uns prinzipiell auf die Nichtorthogonalitäten der Eigenfunktionen unmittelbar benachbarter Atome¹⁾.

Die Ladungsverteilung hängt in erster Linie von dem Wert von S Gl. (8) ab. Sei der Abstand zweier benachbarten Atome $2d$ und bezeichnen wir die Abstände eines Aufpunkts P von den Atomen 1 und 2 mit s_1 und s_2 (je in Einheiten von a_0/Z_{eff}), sowie die Winkel gegen die Verbindungslinie der Kerne mit ϑ_1 und ϑ_2 (vgl. Fig. 2), so haben wir

$$(4) \quad \begin{cases} \alpha_1 = A(-2 + s_1 \pm \sqrt{3} s_1 \cos \vartheta_1) e^{-s_1/2}, \\ \alpha_2 = A(-2 + s_2 \pm \sqrt{3} s_2 \cos \vartheta_2) e^{-s_2/2} \end{cases}$$

und

$$(5) \quad S_{\pm} = \int \alpha_1 \alpha_2 d\tau,$$

wenn der Normierungsfaktor A so bestimmt wird, daß

$$(6) \quad \int \alpha_1^2 d\tau = \int \alpha_2^2 d\tau = 1.$$

Die Bezeichnung S_{\pm} bezieht sich auf das doppelte Vorzeichen in (4).

Die Ausführung des Integrals (5) gelingt in elliptisch-hyperbolischen Koordinaten

$$\xi = \frac{1}{2}(s_1 + s_2), \quad \eta = \frac{1}{2}(s_1 - s_2).$$

Es wird

$$s_1 \cos \vartheta_1 = d + \frac{\xi \eta}{d}, \quad s_2 \cos \vartheta_2 = d - \frac{\xi \eta}{d},$$

$$d\tau = d\tau_{\xi\eta\varphi} = \frac{1}{d}(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi.$$

(φ = Azimut um die Kernverbindungsline). Damit erhält man

$$S_{\pm} = \frac{2\pi A^2}{d} \int_d^{\infty} d\xi e^{-\xi} \int_{-d}^{+d} d\eta \left\{ -2 + \xi + \eta \pm \sqrt{3} \left(d + \frac{\xi \eta}{d} \right) \right\} \\ \cdot \left\{ -2 + \xi - \eta \pm \sqrt{3} \left(d - \frac{\xi \eta}{d} \right) \right\} (\xi^2 - \eta^2).$$

1) Das Volumelement $d\tau$ ist von diesem Paragraphen an stets dreidimensional zu verstehen.

2) Die Nichtorthogonalitäten (α_{1+} , α_{2-}) und (α_{1-} , α_{2+}) kommen praktisch nicht in Frage und sollen daher ebenfalls unberücksichtigt bleiben.

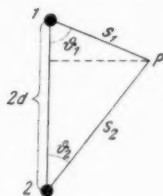


Fig. 2

Die Integration sowohl nach η wie nach ξ ist elementar. Das Ergebnis ist

$$S_{\pm} = 64\pi A^2 e^{-d} \left\{ -1 - d - \frac{2}{15} d^2 + \frac{3 \pm \sqrt{3}}{15} d^3 + \frac{2 \pm \sqrt{3}}{15} d^4 \right\}.$$

A ergibt sich nach einfacher Rechnung (in Polarkoordinaten, $d\tau = s^2 \sin \vartheta ds d\vartheta dq$):

$$\frac{1}{A^2} = \int \{-2 + s \pm \sqrt{3} s \cos \vartheta\}^2 e^{-s} d\tau = 2^7 \pi.$$

Somit erhalten wir schließlich

$$(7) \quad S_{\pm} = \frac{e^{-d}}{2} \left(-1 - d - \frac{2}{15} d^2 + \frac{3 \pm \sqrt{3}}{15} d^3 + \frac{2 \pm \sqrt{3}}{15} d^4 \right).$$

Der sehr verschiedene Verlauf von S_+ und S_- als Funktion von d ist in Fig. 3 dargestellt. Beide Kurven beginnen bei $d = 0$

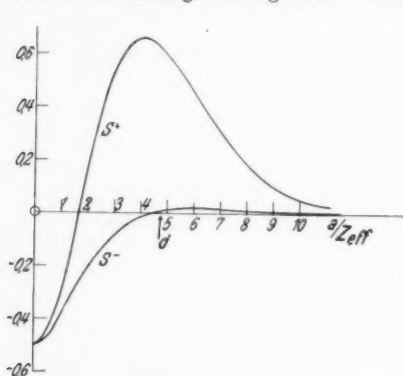


Fig. 3. Nichtorthogonalitäten S_+ und S_- als Funktion des Atomabstandes d (in Einheiten von a/Z_{eff}).²⁾

mit $S_{\pm} = -\frac{1}{2}$; S_+ wird etwa bei $d = 1,6$ positiv und besitzt bei $d = 4$ ein ausgesprochenes Maximum $S_+ = 0,70$; S_- wird erst bei $d = 3,5$ positiv und hat bei etwa $d = 5$ ein schwaches Maximum $S_- = 0,04$. Dem wirklichen Abstand der Atommittelpunkte im Gitter von $1,54 \text{ \AA}$ entspricht $d = 4,75$, wenn wir für Z_{eff} den Wert $3,28$ einsetzen¹⁾; hierfür wird

$$(8) \quad S_+ = 0,656,$$

während S_- fast verschwindet ($S_- = 0,04$). Da experimentell

der Reflex (222) deutlich nachgewiesen ist, was auf eine beträchtliche Abweichung der Ladungsverteilung der Atome von der Kugelsymmetrie hinweist, so kann kein Zweifel bestehen, daß weiterhin von den Werten S_+ und S_- nur S_+ , Gl. (8), in Frage kommt (vgl. auch § 5).

Dies bedeutet, daß die benachbarten C-Atome mit den weit ausladenden (positiven) Teilen ihrer tetraedrischen ψ -Funktionen (Fig. 1) einander zugekehrt sind.

1) Vgl. hierzu Ende von § 5.

2) Irrtümlich sind die gezeichneten Kurven um einen Term $+\frac{1}{30} d^3 e^{-d}$ zu klein. Die anzubringende Änderung ist aber unbedeutend.

Wesentlich kleiner als $S = S_+$ sind alle übrigen Nichtorthogonalitätsintegrale. In Fig. 4 sind die von zwei im Diamantgitter benachbarten Atomen ausgehenden „Valenzrichtungen“ schematisch dargestellt. Die L -Eigenfunktionen des Atoms 1 seien mit $\alpha_1, \lambda_1^a, \lambda_1^b, \lambda_1^c$, die des Atoms 2 mit $\alpha_2, \mu_1^a, \mu_1^b, \mu_1^c$ bezeichnet; die „Valenzrichtungen“ a, b, c für beide Atome sind jeweils antiparallel. Führen wir neben $S = (\alpha_1, \alpha_2) = \text{usw.}$ die Bezeichnungen

$$(9) \quad \begin{cases} S' = (\alpha_1, \mu_1^k) = (\alpha_2, \lambda_1^k) = (\alpha_1, \lambda_2^k) = (\alpha_2, \mu_2^k), & (k = a, b, c), \\ S'' = (\alpha_2, \lambda_2^k) = (\alpha_1, \mu_2^k) = \dots \\ T' = (\lambda_1^k, \mu_1^k), \\ T'' = (\lambda_1^k, \mu_1^l), & k \neq l \end{cases}$$

ein, so ergibt eine dem Obigen analoge Rechnung, wenn wir von nun an das durch die Wahl von S_+ eindeutig festgelegte Vorzeichen in (4) benutzen:

$$(10) \quad \begin{cases} S' = \frac{e^{-d}}{2} \left\{ 1 + d + \frac{4}{15} d^2 + \frac{1}{15} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - 1 \right) d^3 + \frac{1}{15\sqrt{3}} d^4 \right\}, \\ T' = \frac{e^{-d}}{2} \left\{ -1 - d - \frac{2}{5} d^2 - \frac{1}{15} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + 1 \right) d^3 + \frac{2 - \sqrt{3}}{45} d^4 \right\}, \\ T'' = \frac{e^{-d}}{2} \left\{ 1 + d + \frac{2}{5} d^2 + \frac{1}{15} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) d^3 + \frac{2 - \sqrt{3}}{45} d^4 \right\}, \end{cases}$$

während wir $S'' = 0$ annehmen wollen, da S'' die Nichtorthogonalität zweier nicht unmittelbar benachbarter Atome ist. Ferner merken wir für spätere Zwecke die Orthogonalitätsrelationen an:

$$(11) \quad (\alpha_1, \lambda_1^k) = (\alpha_2, \mu_1^k) = 0.$$

Für $d = 4,75$ (Gitterabstand, $Z_{\text{eff.}} = 3,28$) wird hiernach

$$(12) \quad \begin{cases} S' = 0,122, \\ S'' = 0, \\ T' = -0,099, \\ T'' = 0,090. \end{cases}$$

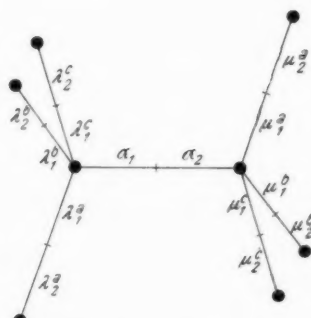


Fig. 4. Zwei Nachbaratome nebst ihren Valenzeigenfunktionen

Alle weiteren Nichtorthogonalitäten nicht unmittelbar benachbarter Atome nehmen mit deren Abstand sehr rasch (exponentiell) ab und sollen im folgenden vernachlässigt werden.

§ 5. Ladungsverteilung im Gitter

Die Ladungsverteilung im Gitter ergibt sich durch Ausführung der Summe (11) § 2. Es genügt dabei, die unmittelbare Umgebung eines Elektronenpaares α zu betrachten (vgl. Fig. 4), d. h. die durch Überlappung von α mit den 6 unmittelbar benachbarten Paaren $\lambda^a, \lambda^b, \lambda^c, \mu^a, \mu^b, \mu^c$ sowie der $\lambda^a, \lambda^b, \lambda^c$ und μ^a, μ^b, μ^c unter sich entstehenden Ladungsanteile aufzusummieren. Summe (11) lautet dann explizit ausgeschrieben:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho &= A_\alpha + \sum_k (A_{\lambda^k} + A_{\mu^k}) \\ &\quad + \sum_k (B_{\alpha, \lambda^k} + B_{\alpha, \mu^k} + B_{\lambda^k, \alpha} + B_{\mu^k, \alpha}) \\ &\quad + \sum_k (C_{\alpha, \lambda^k} + C_{\alpha, \mu^k}) + \sum_{k, l} C_{\lambda^k, \mu^l} + \sum_{k, l} (C_{\lambda^k, \lambda^l} + C_{\mu^k, \mu^l}) \\ &\quad + \sum_k (D_{\alpha, \lambda^k} + D_{\alpha, \mu^k}) + \sum_{k, l} D_{\lambda^k, \mu^l} + \sum_{k, l} (D_{\lambda^k, \lambda^l} + D_{\mu^k, \mu^l}) \end{aligned} \right.$$

(\sum bedeutet $k \neq l$). Für die Ladungsdichte in der Umgebung des Paares α_1, α_2 sind maßgebend die insgesamt $\binom{8}{2} = 28$ „Überlappungen“ der Eigenfunktionen $\alpha_1, \alpha_2; \lambda_1^a, \lambda_1^b, \lambda_1^c; \mu_1^a, \mu_1^b, \mu_1^c$ sowie die 8 „Eigendichten“ α_1^2, \dots dieser Funktionen, welche neben weiteren Gliedern in (13) enthalten sind, die wir folgendermaßen zu Teildichten ordnen:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho_0^{(1)} &= \alpha_1^2 + \lambda_1^{a2} + \lambda_1^{b2} + \lambda_1^{c2}, \\ \varrho_0^{(2)} &= \alpha_2^2 + \mu_1^{a2} + \mu_1^{b2} + \mu_1^{c2}, \\ \varrho_1 &= 2 \alpha_1 \alpha_2, \\ \varrho_2^{(1)} &= \alpha_1 (\lambda_1^a + \lambda_1^b + \lambda_1^c) + \lambda_1^a \lambda_1^b + \lambda_1^b \lambda_1^c + \lambda_1^c \lambda_1^a, \\ \varrho_2^{(2)} &= \alpha_2 (\mu_1^a + \mu_1^b + \mu_1^c) + \mu_1^a \mu_1^b + \mu_1^b \mu_1^c + \mu_1^c \mu_1^a, \\ \varrho_3 &= \alpha_1 (\mu_1^a + \mu_1^b + \mu_1^c) + \alpha_2 (\lambda_1^a + \lambda_1^b + \lambda_1^c), \\ \varrho_4 &= \lambda_1^a \mu_1^a + \lambda_1^b \mu_1^b + \lambda_1^c \mu_1^c, \\ \varrho_5 &= \lambda_1^a (\mu_1^b + \mu_1^c) + \lambda_1^b (\mu_1^c + \mu_1^a) + \lambda_1^c (\mu_1^a + \mu_1^b). \end{aligned} \right.$$

Hiervon sind $\varrho_0^{(1)}$ und $\varrho_2^{(1)}$ bzw. $\varrho_0^{(2)}$ und $\varrho_2^{(2)}$ kugelsymmetrisch in bezug auf den Mittelpunkt des ersten bzw. zweiten Atoms, die übrigen Dichten wenigstens axialsymmetrisch in bezug auf die Verbindungslinie der Atommittelpunkte. Einfache aber umständliche

Rechnungen führen nämlich zu den folgenden expliziten Ausdrücken für die Dichten (vgl. die Bezeichnungen von § 4):

$$(15) \quad \begin{cases} \varrho_0 = A^2 \cdot 4e^{-s} \{(s-2)^2 + s^2\}, \\ \varrho_1 = A^2 \cdot 2e^{-s} \{K_1 + 2\sqrt{3} K_2 + 3L_1\}, \\ \varrho_2 = A^2 \cdot 6e^{-s} \left\{ (s-2)^2 - \frac{1}{3}s^2 \right\}, \\ \varrho_3 = A^2 \cdot 6e^{-s} \left\{ K_1 + \frac{2}{\sqrt{3}} K_2 - L_1 \right\}, \\ \varrho_4 = A^2 \cdot e^{-s} \{3K_1 - 2\sqrt{3} K_2 + L_1 - 4L_2\}, \\ \varrho_5 = A^2 \cdot 2e^{-s} \{3K_1 - 2\sqrt{3} K_2 + L_1 + 2L_2\}, \end{cases}$$

wobei

$$\begin{aligned} K_1 &= (\xi - 2)^2 - \eta^2, \\ K_2 &= (\xi - 2)d - \frac{\eta^2 \xi}{d}, \\ L_1 &= s_1 s_2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 = d^2 - \frac{\xi^2 \eta^2}{d^2}, \\ L_2 &= s_1 s_2 \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 = \xi^2 + \eta^2 - \left(d^2 + \frac{\xi^2 \eta^2}{d^2} \right). \end{aligned}$$

Endlich erhält man die Koeffizienten, mit denen die Teildichten ϱ_0 bis ϱ_5 zu multiplizieren sind, indem man einen beliebigen Summanden von (14) in (13) aufsucht, wobei die Bedeutung der A, B, C, D gemäß (10a) bis (10d) (§ 2) zu berücksichtigen ist. Benutzt man die Abkürzungen (9) (§ 4), sowie die Orthogonalitäten (11), so sind die Koeffizienten von

$$(16) \quad \begin{cases} \varrho_0^{(1)}, \varrho_0^{(2)}: 2(1+S^2) - 3\{2S'^2 + 2SS'S'' + S''^2 + T'^2 + 2T''^2\}, \\ \varrho_1: 2S(1+S^2) - 6\{S'S'' + S S'^2\}, \\ \varrho_2^{(1)}, \varrho_2^{(2)}: 4S'^2 S'' - 2\{2SS' + S^2 S''\}, \\ \varrho_3: 4S'^3 - 2\{S' + SS'' + S^2 S'\}, \\ \varrho_4: -2T', \\ \varrho_5: -2T''. \end{cases}$$

Setzt man hierin die Zahlenwerte (12) (§ 4) ein, so erhält man für die Gesamtdichte ϱ , wenn man noch durch $2(1+S^2)$ durchdividiert (noch nicht endgültig normiert):

$$(17) \quad \varrho = \varrho_k + \varrho_a,$$

$$(17a) \quad \varrho_k = 0,941(\varrho_0^{(1)} + \varrho_0^{(2)}) - 0,112(\varrho_2^{(1)} + \varrho_2^{(2)}),$$

$$(17b) \quad \varrho_a = 0,636\varrho_1 - 0,119\varrho_3 + 0,063\varrho_4 - 0,063\varrho_5;$$

dabei haben wir ϱ in die um die Atome 1 und 2 kugelsymmetrische Dichte ϱ_k und die axialsymmetrische Verteilung ϱ_a aufgeteilt. Diese Ausdrücke in Verbindung mit (15) stellen die Ladungsverteilung in der Umgebung des Paares α explizit dar.

Zur Ladungsverteilung der L -Elektronen im ganzen Gitter übergehend ist zu beachten, daß gemäß den Definitionen (14) für die nichtkugelsymmetrischen Anteile in (17) einfach die entsprechenden Terme für alle anderen Paare (Valenzen) hinzuzufügen sind, daß dagegen in den kugelsymmetrischen Dichten ϱ_0 und ϱ_2 schon die Überlagerung von je vier zu einem C -Atom gehörenden Valenzen berücksichtigt ist.

Diese Bemerkung ist wichtig für die Normierung der Dichten (17). Die Gesamtladung der L -Elektronen pro Atom beträgt 4. Statt dessen erhalten wir aus den noch nicht normierten Ausdrücken (17) für die Ladung pro Atom

$$Q = Q_k + 2Q_a, \quad Q_k = \frac{1}{2} \int \varrho_k d\tau, \quad Q_a = \int \varrho_a d\tau;$$

also wird der normierende Faktor

$$(18) \quad N = \frac{4}{Q_k + 2Q_a}.$$

Nun ist, vgl. (14) und (9):

$$\int \varrho_0 d\tau = 4, \quad \int \varrho_2 d\tau = 0, \\ \int \varrho_1 d\tau = 2S, \quad \int \varrho_3 d\tau = 6S', \quad \int \varrho_4 d\tau = 3T', \quad \int \varrho_5 d\tau = 6T'';$$

daher nach (16) und (17):

$$Q_k = 4 - \frac{6}{1+S^2} \{2S'^2 + T'^2 + 2T''^2\} = 3,766, \\ Q_a = 2S^2 - \frac{6}{1+S^2} \left\{ 2S^2 S'^2 - 2S'^4 + S'^2 + \frac{1}{2} T'^2 + T''^2 \right\} = 0,691.$$

Somit wird $N = 0,778$ und die normierten Ladungen sind:

$$Q_k^* = N Q_k = 2,930, \quad Q_a^* = N Q_a = 0,535;$$

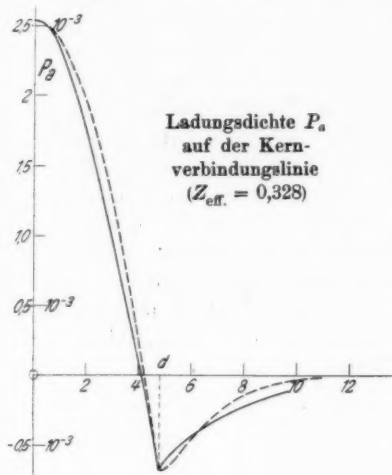
ferner die normierte Ladungsdichte (17):

$$(17') \quad P = P_k + P_a,$$

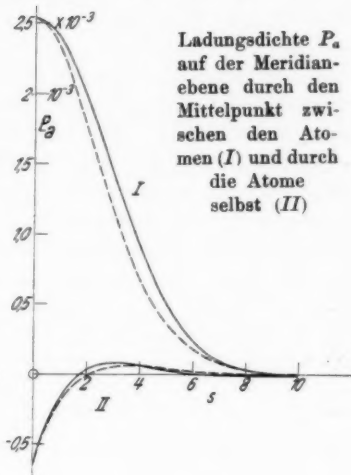
$$(17a') \quad P_k = 0,732 (\varrho_0^{(1)} + \varrho_0^{(2)}) - 0,087 (\varrho_2^{(1)} + \varrho_2^{(2)}),$$

$$(17b') \quad P_a = 0,495 \varrho_1 - 0,093 \varrho_3 + 0,054 \varrho_4 - 0,049 \varrho_5.$$

In den Figg. 5a und 5b ist der Verlauf von P_a für verschiedene Achsen dargestellt (gestrichelte Linie): Fig. 5a zeigt das Ver-



Ladungsdichte P_a
auf der Kern-
verbindungsline
($Z_{\text{eff.}} = 0,328$)



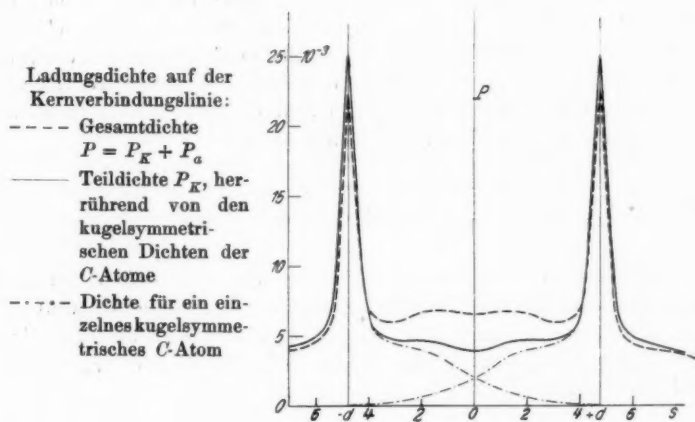
Ladungsdichte P_a
auf der Meridian-
ebene durch den
Mittelpunkt zwi-
schen den Atomen (I) und durch
die Atome
selbst (II)

Fig. 5a

Fig. 5b

---- Berechnete Dichte

— Durch Exponentialfunktionen angenäherte Dichte



Ladungsdichte auf der
Kernverbindungsline:

- Gesamtdichte
 $P = P_K + P_a$
- Teildichte P_K , her-
rührend von den
kugelsymmetri-
schen Dichten der
C-Atome
- · - · - Dichte für ein ein-
zelnes kugelsymme-
trisches C-Atom

Fig. 6

halten auf der Kernverbindungsline ($\xi = d$ zwischen, $\eta = \pm d$ innerhalb der Kerne), Fig. 5b gibt den Verlauf für zwei zur Kern-

verbindungsline senkrechte Ebenen wieder, (I) für die Ebene durch den Mittelpunkt zwischen den Atomen ($\eta = 0$), (II) in einer Ebene durch eines der Atome. — Fig. 6 läßt ferner den Beitrag von P_k und P_a zu P einzeln, und zwar für die Kernverbindungsline erkennen.

Die Gestalt der durch (17'), (17a') und (17b') dargestellten Ladungsverteilung ist viel zu kompliziert, um in dieser Form einer Fourieranalyse unterworfen werden zu können. Man wird daher versuchen, die axialsymmetrische Dichte (17b') durch einen möglichst einfachen analytischen Ausdruck zu ersetzen, welcher einerseits die berechnete Ladungsdichte befriedigend genau approximiert und andererseits der Fourieranalyse bequem zugänglich ist. Die Gestalt der in Figg. 5a und 5b dargestellten Kurven legt es nahe, die Dichteverteilung (17b') als Summe von drei zentralsymmetrischen Dichten darzustellen, deren Mittelpunkte die Atome 1 und 2, sowie der Mittelpunkt 0 der Kernverbindungsline ist. Wir setzen:

$$(19) \quad P_a = P_+ - P_-^{(1)} - P_-^{(2)}$$

und benutzen als Annäherungsfunktionen

$$(20) \quad P_+ = C_+ e^{-a r^2}, \quad P_-^{(1,2)} = C_- e^{-b s_{1,2}^2};$$

P_+ ist eine Gaußsche Verteilung um Punkt O ; r der Abstand eines Aufpunktes von O , s_1 und s_2 ist jeweils von den Kernen der Atome 1 und 2 aus zu nehmen. Die vier Konstanten C_+ , C_- , a , b sind dabei so festzulegen, daß (19), (20) den Gesamtverlauf von (17b) möglichst gut wiedergibt. Wir fordern dabei insbesondere Übereinstimmung der Gesamtladung $\int P_a d\tau$ von (19) mit derjenigen von (17b). Die folgende Wahl der Konstanten:

$$(21) \quad \begin{cases} C_+ = 2,84 \cdot 10^{-3}, & C_- = 1,40 \cdot 10^{-3}, \\ a = 0,059, & b = 0,50 \end{cases}$$

erfüllt diese Forderungen mit befriedigender Genauigkeit, wie auch aus den Figg. 5a und 5b zu ersehen ist (ausgezogene Kurven).

Um einen summarischen Überblick über die Ladungsverteilung der L -Elektronen zu erhalten, teilen wir die auf eine Valenz entfallende Ladung Q_a^* auf in

$$(22) \quad Q_a^* = Q_+ - 2Q_-,$$

wobei

$$(23) \quad Q_+ = \int P_+ d\tau = 1,100, \quad Q_- = \int P_- d\tau = 0,281.$$

Für die gesamte um einen Atomkern kugelsymmetrisch angeordnete Ladung erhalten wir demnach

$$Q_k^* - 4Q_- = 2,93 - 4 \cdot 0,28 = 1,81$$

Elektronen, während sich zwischen den Atomen je $Q_+ = 1,100$ Elektronen befinden¹⁾. Die Deformation der bei weitgetrennten Atomen kugelsymmetrischen Ladungen der C-Atome ist demnach sehr erheblich, wie auch aus Fig. 6 hervorgeht.

Schließlich haben wir noch die normierten Dichten anzugeben, wobei wir P_k gemäß (17a') in P_L (entsprechend ϱ_0) und P_2 (entsprechend ϱ_2) aufteilen, ferner P_a gemäß (19) in P_+ und P_- ; außerdem fügen wir die normierte Dichte P_K für die K-Schale hinzu. Nach (17), (15) und (21) haben wir dann:

$$P = P_K + P_L + P_2 + P_- + P_+,$$

$$(24) \quad \begin{cases} P_K = \frac{2}{\pi} \left(\frac{Z_1}{Z_2} \right)^3 e^{-2 \frac{Z_1}{Z_2} s} \left(\int_0^\infty P_K \cdot 4\pi s^2 ds = 2 \right), \\ P_L = \frac{2,93}{128\pi} \{ (2-s)^2 + s^2 \} e^{-s}, \\ P_2 = -\frac{0,54}{128\pi} \left\{ (2-s)^2 - \frac{1}{3} s^2 \right\} e^{-s}, \\ P_- = 1,40 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-0,50s}, \\ P_+ = 2,84 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-0,061s}. \end{cases}$$

Z_1 und Z_2 sind die effektiven Kernladungszahlen für die K- und L-Schale. Z_1 ist etwa $6 - \frac{5}{16} = 5,69$. Für Z_2 haben wir den Wert 3,28 gewählt, während Slater²⁾ für das freie C-Atom 3,25 und Zener³⁾ 3,18 angibt. Dies schien gerechtfertigt, da die effektive Kernladungszahl Z_2 für das C-Atom wegen der Ladunganhäufung zwischen den Atomen vermutlich größer ist als für das freie Atom.

§ 6. Fourier-Analyse; Intensitäten; Vergleich mit der Erfahrung

a) Um die Auswirkung der Dichteverteilung (24) auf die Röntgeninterferenzen festzustellen, ist (24) in eine Fourierreihe mit der

1) Man bestätigt die Ladungsbilanz pro Atom (L-Schale):

$$Q^* = (Q_k^* - 4Q_-) + 2Q_+ = Q_k^* + 2Q_a^* = 4,00.$$

2) J. C. Slater, Phys. Rev. **37**. S. 481. 1931.

3) C. Zener, Phys. Rev. **36**. S. 51. 1930.

Würfelzelle als Grundbereich zu entwickeln. Diese Reihe hat die Form

$$(25) \quad P(\vec{s}) = \sum A_h e^{2\pi i (\vec{s} \cdot \vec{h})}; \quad A_h = \frac{1}{v} \int P(\vec{s}) e^{-2\pi i (\vec{s} \cdot \vec{h})} dv,$$

wobei \vec{h} der Fahrstrahl zu einem Gitterpunkt im reziproken Gitter ist und die Summe über alle solche Gitterpunkte geht. $v = a_w^3$ ist das Volumen des Elementarwürfels. Zugleich wird

$$\mathfrak{F}(h) = v A_h = \int P(\vec{s}) e^{-2\pi i (\vec{s} \cdot \vec{h})} dv$$

als Streuvermögen der Zelle (mit 8 Atomen) für die Interferenz $h = (h_1, h_2, h_3)$ bezeichnet. Nach Bedarf läßt sich dieser für die Gesamtzelle gültige Ausdruck aufteilen in Bestandteile $F_k(h)$ und $F_a(h)$, die von den um die Atomkerne bzw. um die Mitten zwischen den Atomen gelegenen Ladungsteilen herrühren; die verschiedene Richtung der Erstreckung der Valenzladungen braucht in dieser Näherung nicht berücksichtigt zu werden, da ja auch die Valenzladungen durch kugelsymmetrische Funktionen dargestellt werden. Man kann demnach in anschaulicher Weise direkt von Atomfaktoren einerseits der C-Rümpfe, andererseits der Zwischenladung zwischen ihnen sprechen und sie aus der Fourierentwicklung bestimmen.

Die Gesamtheit der Ladungszentren bildet ein Gitter vom Cristobalittyp SiO_2 , in dem an den Orten der Si-Atome die Ladungsmittelpunkte für die K-Elektronen, die L-Elektronen des Rumpfes im Gesamtbetrag 1,81 Elektronen (vgl. Ende des vorigen Paragraphen) und an den Orten der Sauerstoffatome die aus $P_+(19)$ entstehenden Ladungen vom Gesamtbetrag 1,10 Elektronen liegen.

b) Indem wir für die Orte der Kohlenstoffrümpfe und der Valenzladungen die Bezeichnungen Si und O aus dem Cristobalittgitter übernehmen und zugleich hiermit auch die Atomformfaktoren (Streuungsfunktionen) bezeichnen, schreiben wir den Strukturfaktor der Zelle am einfachsten auf, indem wir von der Würfelzelle mit den Achsen a_i und den Indizes h_i zu der 4mal kleineren Zelle

$$\mathfrak{A}_i = \frac{1}{2} (a_j + a_k) \quad \text{mit Indizierung} \quad H_i = \frac{1}{2} (h_j + h_k)$$

übergehen, mit der die Basis des Cristobalit lautet:

$$2 \text{ Si } \pm (1/8, 1/8, 1/8); \quad 4 \text{ O } (000, 00 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 00).$$

Hieraus folgt der Strukturfaktor für die Indizierung (H_i):

$$\sum = 2 \text{ Si } \cos \frac{2\pi}{8} (H_1 + H_2 + H_3) + \text{O} (1 + e^{\pi i H_1} + e^{\pi i H_2} + e^{\pi i H_3}).$$

Man zählt leicht ab, daß nur 10 verschiedene Kombinationen (einschließlich Vorzeichen) möglich sind, je nachdem die H_i gerade oder ungerade sind und welcher Restklasse bezüglich mod. 8 ihre Summe angehört. Auslöschungen sind: alle Flecke mit einem geraden, zwei ungeraden H und $\sum H_i \equiv \pm 2 \pmod{8}$ fallen fort¹⁾. Wir gelangen so zu der folgenden Tabelle für die Diamantinterferenzen, soweit sie interessieren.

Tabelle 1
Strukturamplituden des Cristobalitgitters*)

$h_1 h_2 h_3$	$H_1 H_2 H_3$	$\sum_H = \frac{1}{4} \sum_h$	$h_1 h_2 h_3$	$H_1 H_2 H_3$	$\sum_H = \frac{1}{4} \sum_h$
220	112	- 2 Si	111	111	$-\sqrt{2}$ Si - 2 O
222	222	4 O	113	221	$-\sqrt{2}$ Si + 2 O
004	220	- 2 Si + 4 O	331	223	$\sqrt{2}$ Si + 2 O
224	332	2 Si	333	333	$\sqrt{2}$ Si - 2 O
440	224	2 Si + 4 O	335	443	$-\sqrt{2}$ Si + 2 O
444	444	- 2 Si + 4 O			
620	134	2 Si			
622	244	4 O			
662	446	4 O			
666	666	4 O			

*) Die Strukturamplitude für die 8 Gruppen SiO_2 enthaltende Würfelzelle, Σ_h , ist 4 mal so groß wie diejenige für die schiefwinklige Zelle (Index H) mit nur 2 Gruppen.

c) Bei der Berechnung der Fourieranalyse von (24) werden folgende Integrale benötigt, die sich durch elementare Integration ergeben:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} I_0 = \int d\tau e^{-\alpha s - 2\pi i (\frac{1}{2}s)} = 8\pi \frac{\alpha}{(\alpha^2 + x^2)^2}, \\ I_1 = \int d\tau s e^{-\alpha s - 2\pi i (\frac{1}{2}s)} = 8\pi \frac{3\alpha^2 - x^2}{(\alpha^2 + x^2)^3}, \\ I_2 = \int d\tau s^2 e^{-\alpha s - 2\pi i (\frac{1}{2}s)} = 96\pi \frac{\alpha(\alpha^2 - x^2)}{(\alpha^2 + x^2)^4}, \\ I_3 = \int d\tau \tau e^{-\beta s^2 - 2\pi i (\frac{1}{2}s)} = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} e^{-\frac{x^2}{4\beta}}, \end{array} \right.$$

1) In den Indizes der Würfelzelle sind die Interferenzen $(h_1, h_2, h_3) \equiv (2, 0, 0)$ mod. 4 — also z. B. (600) (442) — ausgelöscht, in Verschärfung der Auslöschungsbedingung $\sum h_i \equiv 2 \pmod{4}$ die für die Punktlagen des Diamant-(Si-)gitters allein gilt.

$$d\tau = s^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi,$$

$$x = 2\pi |\vec{h}| = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{a_w} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$$

(Θ = Braggscher Winkel, λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung, $a_w = 3,56 \text{ \AA} = 21,9$ in Einheiten a_0/Z_2 mit $Z_2 = 3,28$).

d) Auf Grund der Integrale (26) ergibt sich aus (24), sowie den angegebenen Werten 5,69 für Z_1 und 3,28 für Z_2 :

$$(27) \left\{ \begin{array}{ll} F_K = \frac{298}{(12,04 + x^2)^2} & x \rightarrow 0: \\ & 2 \\ F_L = 2,93 \frac{(2 - x^2)(1 - x^2)}{2(1 + x^2)^4} & 2,93 \\ F_2 = -0,27 \frac{x^2(x^2 - 1)}{(1 + x^2)^4} & 0 \\ F_- = -\frac{0,067}{(0,25 + x^2)^2} & -1,08 (= 4Q_-) \\ F_+ = 1,10 \cdot e^{-4,23x^2} & -1,10 (= Q_+). \end{array} \right.$$

Die für $x \rightarrow 0$ (Primärstrahl) sich ergebenden F -Werte stimmen mit den in § 5 angegebenen integralen Ladungen überein, wie es sein muß. Durch Einsetzen der x -Werte und Zusammenstellung gemäß

Tabelle 2
Streuvermögen der ganzen Zelle¹⁾

h_1, h_2, h_3	F_K	F_L	F_2	F_-	$F_K + F_L$ $+ F_2 + F_-$	Faktor	F_+	Faktor	$ \vec{h} $
220	1,84	0,090	0,008	-0,086	1,85	-8	0,068	0	14,8
222	1,76	0,001	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-0,046	1,72	0	0,017	16	0,27
004	1,67	-0,011	-0,004	-0,029	1,63	-8	0,005	16	12,9
224	1,51	$-3,6 \cdot 10^{-4}$	-0,006	-0,014	1,49	+8	$4 \cdot 10^{-4}$	0	11,9
440	1,38	0,009	-0,007	-0,008	1,37	+8	$1 \cdot 10^{-5}$	16	11,0
444	1,16	0,014	-0,005	-0,004	1,16	-8	$6 \cdot 10^{-6}$	16	9,4
620	1,27	0,013	-0,006	-0,005	1,27	+8	$1 \cdot 10^{-6}$	0	10,2
622	1,21	0,014	-0,006	-0,004	1,21	0	$3 \cdot 10^{-7}$	16	$5 \cdot 10^{-6}$
662	0,89	0,012	-0,003	-0,002	0,90	0	$3 \cdot 10^{-19}$	16	$5 \cdot 10^{-11}$
666	0,68	0,008	-0,002	-0,001	0,69	0	10^{-17}	16	$2 \cdot 10^{-16}$
111	1,97	0,80	0,020	-0,288	2,50	$-4\sqrt{2}$	0,398	-8	17,3
113	1,78	0,012	0,017	-0,053	1,76	$-4\sqrt{2}$	0,024	+8	9,75
133	1,61	-0,008	-0,005	-0,021	1,58	$+4\sqrt{2}$	0,002	+8	9,0
333	1,46	0,004	-0,007	-0,013	1,44	$+4\sqrt{2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-8	8,15
335	1,23	0,014	-0,006	-0,005	1,23	$-4\sqrt{2}$	$5 \cdot 10^{-7}$	+8	6,95

1) Die Aufzählung der Tabelle ist bis (666) vollständig, bis auf die hohen Ordnungen 642, 660 und 664.

den in Tab. 1 angegebenen Phasenfaktoren erhält man in Tab. 2 die Streuvermögen $|\mathfrak{F}|$ der gesamten Zelle.

e) Aus der drittletzten und der letzten Spalte der Tabelle geht hervor, daß die in den Valenzen angesammelte Zwischenladung die bei 222 die ganze Interferenzwirkung hervorbringt, beim stärksten nichtverbotenen Reflex 111 etwa 2%, bei 220 aber schon nur noch $\frac{1}{2}\%$ zum gesamten Strukturfaktor beiträgt. An den andern, experimentell nicht beobachteten „verbotenen“ Reflexen 622, 662 und 666 liefert sie hingegen Strukturfaktoren, die mindestens millionenfach kleiner sind, als die der nichtverbotenen Reflexe.

Da unsere Rechnung die Ladungsverteilung durch kugelsymmetrische Bestandteile $F_K + F_L + F_2 + F_-$ um die C-Kurve und F_+ um die Zwischenpunkte annähert, lassen sich die Ergebnisse der Tab. 2 auch in Form von „Atomfaktoren“ für diese beiden Bestandteile angeben (Fig. 7). Man sieht aus der Figur den schnellen Winkelabfall für die Wirkung der Zwischenladung, der durch ihre geringe Konzentration verursacht ist.

f) Der Vergleich des berechneten $|F|$ -Wertes für 222 mit experimentellen Bestimmungen begegnet der Schwierigkeit, daß die Reduktion der gemessenen Intensitäten auf Strukturfaktoren F , bzw. auf Atomfaktoren bei Diamant besonders

unsicher ist, da Diamant als relativ sehr „guter“ Kristall zwischen den Anwendungsgebieten der Formeln der dynamischen Interferenztheorie für den „idealen“ und derer für den typischen Mosaikkristall liegen dürfte. Eine eingehendere Besprechung der experimentellen Ergebnisse kann sowohl im Hinblick auf die kürzliche Diskussion durch M. Renninger¹⁾, als auch in Erwartung weiterer Bestätigung seines vorläufigen F -Wertes unterbleiben. Nur soviel scheint festzustehen: erstens, daß unser berechneter F -Wert zur Erklärung der doch relativ hohen 222-Intensität zu klein ist (um einen Faktor 5–10); und zweitens, daß der Interferenzeffekt der „Zwischenladung“ immerhin für die Erklärung der 222-Interferenz im Auge zu behalten ist. Wir hoffen hierauf in einem zweiten Teil demnächst zurückzukommen.

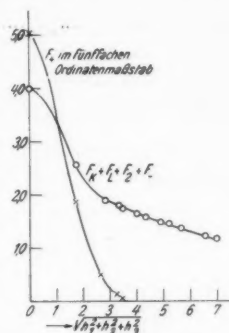


Fig. 7.
Berechnete Atomfaktoren
für Kohlestoffrumpf (○)
und für Zwischenladung (±)

1) M. Renninger, Ztschr. f. techn. Phys. 16. S. 440. 1935.

Zusammenfassung

Ausgehend von Eigenfunktionen des Kohlenstoffatoms, die der tetraedrischen Valenzbetätigung im Diamant durch Zusammenbau wasserstoffähnlicher Eigenfunktionen Rechnung tragen, wird unter Berücksichtigung des Pauliprinzips eine Ladungsdichte nullter Näherung gewonnen, die eine Ladungsanhäufung von rd. 1 Elektron zwischen den Atomrümpfen ergibt. Diese „Zwischenladung“ bewirkt das Auftreten des „verbotenen“ Diamantreflexes (222), während sie für höhere Interferenzen wegen ihrer beträchtlichen Ausdehnung unwirksam ist. Allerdings ergibt sich die berechnete 222-Intensität um einen Faktor von der Größenordnung 10 zu klein gegenüber den bisher wahrscheinlichsten experimentellen Angaben. Die Durchführung des Gitterproblems im hochdimensionalen Schrödingerraum bringt Konvergenzschwierigkeiten mit sich, die vorläufig nur eine behelfsmäßige Behandlung des Problems zugelassen haben.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 1. Dezember 1935)

Über den elektrooptischen Effekt an Zinkblende¹⁾

Von Ch. Schramm

(Mit 8 Figuren und 13 Aufnahmen)

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen)

Übersicht: I. Vorbemerkung und Fragestellung. — II. Theorie: 1. Theorie des elektrooptischen Effekts nach Pockels; 2. Zusammenhang zwischen dem am Babinet gemessenen Gangunterschied und dem errechneten Maß für die Doppelbrechung; 3. Zusammenhang zwischen der linearen Kerrkonstanten und der elektrooptischen Konstanten e_{41} . — III. Meßverfahren und Hilfsmittel. — IV. Untersuchung der Kristalle: 1. Erzwungene Doppelbrechung und ihre Beseitigung; 2. Messung der Spannungsdoppelbrechung; 3. Dispersion des elektrooptischen Effekts; 4. Röntgenographische Untersuchungen. — V. Vorzeichen von e_{41} . — VI. Bestimmung der piezo-optischen Konstanten. — VII. Vergleich mit Nitrobenzol. — VIII. Zusammenfassung. — IX. Literaturverzeichnis.

I. Vorbemerkung und Fragestellung

An verschiedenen Stellen berichtet F. v. Okolicsanyi¹⁰⁾ über Beobachtungen und Messungen an einer Reihe von Kristallen, die er auf ihre Brauchbarkeit als Lichtsteuerzellen untersucht hatte. Die Tabelle der nach kristallographischen und optischen Gesichtspunkten zusammengestellten Kristalle weist 45 verschiedene Körper fast aller Kristallsysteme auf. Viele schieden jedoch, teils wegen zu großer Leitfähigkeit, teils wegen zu geringer Beständigkeit oder schlechter Durchsicht oder aus anderen Gründen von vornherein für die Untersuchungen aus.

An einer Reihe anderer Kristalle konnte, wenigstens mit den benutzten Meßverfahren, kein Effekt festgestellt werden, oder dieser war so klein, daß er für die beabsichtigte Verwendung nicht in Frage kam. Für die weitere Untersuchung allein aussichtsreich erwies sich, außer den schon früher von Pockels¹¹⁾ gemessenen Kristallen Seignettesalz, Natriumchlorat und Quarz, noch Zinkblende, die an Güte alle anderen Substanzen übertraf. Dieser hohe elektrooptische Effekt war schon vor Jahren von B. Gudden und R. Pohl bei Leitfähigkeitsmessungen an Zinkblende beobachtet worden.

Nach Angaben von Okolicsanyi ist für eine „Normalzelle“ (Lichtweg = 1 cm, Elektrodenabstand = 0,1 cm) bei Zinkblende als

1) Dissertation der Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Erlangen.

Dielektrikum nur die halbe Spannung nötig, um volle Aufhellung zu erzielen, gegenüber Verwendung von Nitrobenzol. Meßbarer Effekt wurde festgestellt an Plättchen, bei denen das elektrische Feld parallel einer Würfel- oder Oktaedernormalen lag, und zwar war der Effekt im letzteren Falle größer; keinen Effekt fand er, wenn das Feld parallel einer Dodekaedernormalen lag. Die Lichtrichtung war stets senkrecht zur Feldrichtung. Beobachtung im elektrischen Wechselfeld ergab, daß der Kerreffekt bei Zinkblende bis zu Frequenzen von $4 \cdot 10^5$ Hz frequenzunabhängig ist und daß der erzielte Gangunterschied denselben Wert hat, wie beim Anlegen gleicher statischer Felder.

Eine genaue Bestimmung der den elektrooptischen Effekt kennzeichnenden Konstanten, sowie der Abhängigkeit des Effekts von der Beobachtungsrichtung und der Richtung des Feldes erfolgte nicht, da in der Arbeit einerseits überhaupt nur eine Feststellung und Auswahl der geeignetsten Körper aus einer Fülle von Material getroffen werden sollte, andererseits genaue Messungen wegen der von Stück zu Stück auftretenden erheblichen Schwankungen des elektrooptischen Effekts wenig Wert gehabt hätten. Außerdem machte sich bei der Untersuchung der ZnS-Kristalle eine bereits vorhandene „natürliche Doppelbrechung“ störend bemerkbar, die durch einen geeigneten Glas-Druckkompensator erst ausgeglichen werden mußte.

Die von Okolicsanyi bestimmte starke Doppelbrechung der Zinkblende ließ es wert erscheinen, ihren elektrooptischen Effekt genauer zu untersuchen. Dabei ergaben sich im besonderen die folgenden Einzelaufgaben:

1. Gründe für die Schwankungen und die „natürliche Doppelbrechung“.
2. Möglichkeiten für deren Beseitigung.
3. Ermittlung der günstigsten Bedingungen aus der Theorie.
4. Vergleich mit dem piezooptischen Effekt.
5. Bestimmung der elektrooptischen Konstanten und ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge.

II. Theorie

1. Theorie des elektrooptischen Effekts nach Pockels

Die eingehenden theoretischen Überlegungen über den elektrooptischen Effekt sind ausführlich bei Pockels und in moderner Form im Handb. d. Phys. Bd. 21 wiedergegeben.

Für den elektrooptischen Effekt der Zinkblende gelten dieselben Formeln wie für Natriumchlorat, sofern die besonderen Überlegungen für Zirkularpolarisation unberücksichtigt bleiben, die ja bei Zink-

blende nicht vorhanden ist. Für Natriumchlorat wurden die Formeln von Pockels ausführlich berechnet. [Pockels¹¹⁾ S. 29 f.]

Hier seien nur kurz die Ergebnisse, wie sie also auch für ZnS gelten, zusammenfassend wiederholt.

Es bedeuten dabei

$$\omega_x, \omega_y, \omega_z$$

die Geschwindigkeiten der senkrecht zur X-, Y-, Z-Achse (opt. Symmetrieachsen) polarisierten Welle

e_{41} elektroopt. Konst.

$m = -z \cdot \mathcal{E} =$ dielekt. Suszeptibilität \times Feldst.

1a. Das elektrische Feld hat die Richtung einer Würfelnormalen.

α) Kein Effekt ist in Richtung dieser Normalen zu beobachten.

β) Stärkste Doppelbrechung, größter Geschwindigkeitsunterschied zwischen den beiden Strahlen, tritt auf bei Beobachtung parallel den elektrischen Feldlinien.

$$\omega_z^2 - \omega_y^2 = 2e_{41}m$$

γ) Halb so starker Effekt ergibt sich bei Beobachtung parallel der zu den Feldlinien senkrechten Dodekaedernormalen:

$$\omega_z^2 - \omega_x^2 = e_{41}m$$

bzw.

$$\omega_y^2 - \omega_x^2 = e_{41}m$$

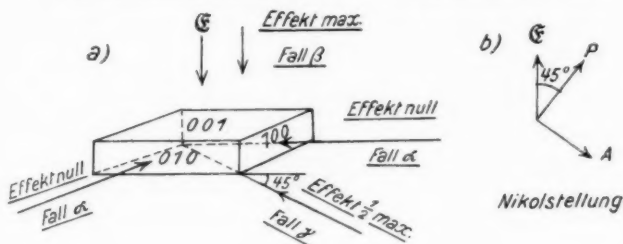


Fig. 1

Bei Drehung des Kristalls um die Richtung der Feldlinien als Achse bei konstanter Beobachtungsrichtung ändert sich der Effekt sinusförmig.

1b. Das elektrische Feld hat die Richtung einer Dodekaedernormalen.

α) Kein Effekt in Richtung der Feldlinien und der zu diesen senkrechten Würfelnormalen.

β) Maximale Doppelbrechung

$$\omega_z^2 - \omega_y^2 = 2e_{41}m$$

findet statt bei Beobachtung parallel einer zu den Feldlinien senkrechten Dodekaedernormalen. Die Schwingungsrichtungen der Komponenten liegen dabei unter $\pm 45^\circ$ zu den Feldlinien, d. h. die Schwingungsrichtung der einfallenden linear polarisierten Schwingung muß in diesem Fall parallel zu den Feldlinien liegen! Es ergibt sich daher eine Nikolstellung (Polarisator = 0°), die von der allgemein gebräuchlichen (Pol. = 45°) abweicht und auf die man erst durch die theoretischen Überlegungen geführt wird.

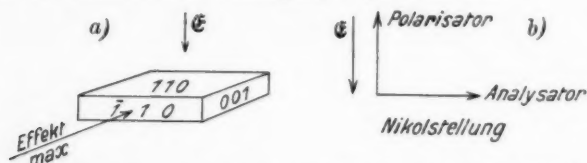


Fig. 2. Der Effekt ist null bei Beobachtung senkrecht zur Würfelfläche (001)

In dieser besonderen Nikolstellung liegt auch der Grund, warum Okolicsanyi an den Kristallen nach (110), die nach diesen Überlegungen die stärkste Doppelbrechung zeigen, keinen Effekt beobachtet hat.

2. Die Feldlinien verlaufen parallel einer Oktaedernormalen.

In diesem Fall ist der Kristall optisch einachsigt mit zu den Feldlinien paralleler optischer Achse. Die Größe der Doppelbrechung ist gegeben durch:

$$\omega_z^2 - \omega_x^2 = \sqrt{3} e_{41} m.$$

Die Beobachtungsrichtung muß senkrecht zu den Feldlinien verlaufen, ist aber im übrigen beliebig.

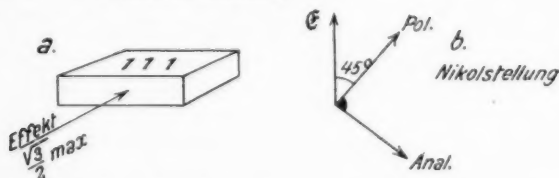


Fig. 3. Das elektrische Feld steht senkrecht zur Tetraederfläche (111); Beobachtungsrichtung beliebig senkrecht dazu

2. Zusammenhang zwischen dem am Babinet gemessenen Gangunterschied Δ und dem errechneten Maß für die Doppelbrechung

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = \gamma \cdot e_{41} m$$

x, ω, e_{41}, m (vgl. S. 311).

γ = Proportionalitätsfaktor, der von der Orientierung des Kristalls bzw. von der Beobachtungsrichtung abhängt.

A = Gangunterschied in Skalenteilen des Babinet.

z = Eichzahl des Babinet für bestimmte Wellenlänge λ_0 .

L = Lichtweg im Kristall.

d = Kristalldicke.

n_0 = Brechungsindex von ZnS für λ_0 .

n_1, n_2 = Brechungsindizes für ordentlichen und außerordentlichen Strahl.

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = c^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = c^2 \frac{(n_1 + n_2)(n_2 - n_1)}{n_1^2 \cdot n_2^2} \approx \frac{2c^2}{n_0^3} (n_2 - n_1).$$

Es wird näherungsweise gesetzt: $n_1 + n_2 = 2n_0$; $n_1^2 \cdot n_2^2 = n_0^4$. Die Messungen rechtfertigen diese Näherung; auf 1 cm Lichtweg im Kristall entfallen $\frac{10^4 \cdot 2,4}{0,5} = 48000$ Wellenlängen von $0,5\mu$ des ordentlichen Strahls und bei Aufhellung $48000 \pm \frac{1}{2}$ Wellenlängen des außerordentlichen Strahls, so daß sich also n_1 und n_2 nur um $\sim 10^{-5}$ unterscheiden. Nun ist der Gangunterschied zwischen den beiden Strahlen

$$(1) \quad \delta = 2\pi \frac{A}{z} = \frac{L}{\lambda_0} (n_2 - n_1).$$

Dies oben eingesetzt, ergibt:

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = \frac{2c^2}{n_0^3} \cdot \frac{2\pi \cdot \lambda_0 \cdot A}{L \cdot z} = -\gamma \cdot e_{41} \kappa \frac{V}{d}$$

$$(2) \quad \boxed{\kappa \cdot e_{41} = \frac{-4\pi \cdot A \cdot \lambda_0 \cdot c^2 \cdot d}{n_0^3 \cdot L \cdot z \cdot \gamma \cdot V}}.$$

3. Zusammenhang zwischen der linearen Kerrkonstanten f und der elektrooptischen Konstanten e_{41}

Wir kennzeichnen den elektrooptischen Effekt durch den in der Gleichung $\delta = f \cdot L \cdot \mathcal{E}$ (3) vorkommenden Faktor f , den wir „lineare Kerrkonstante“ nennen. Daher ist der Zusammenhang zwischen diesem f und der bisher behandelten physikalischen Konstanten e_{41} anzugeben.

Aus Gl. (1) und (3) folgt:

$$\delta = 2\pi \cdot \frac{A}{z} = \gamma \cdot \frac{e_{41} \cdot \kappa \cdot n_0^3}{2 \cdot c^2 \cdot \lambda_0} \cdot L \cdot \mathcal{E}.$$

$$(4) \quad \boxed{\kappa \cdot e_{41} = \frac{f}{\gamma} \cdot \frac{2c^2 \cdot \lambda_0}{n_0^3} = \frac{f}{\gamma} C}$$

$$(4') \quad \boxed{f = \gamma \cdot \frac{(e_{41} \cdot \kappa) n_0^3}{2c^2 \lambda_0} = \gamma (\kappa \cdot e_{41}) C'}$$

Die Größen $C = \frac{2c^2 \cdot \lambda_0}{n_0^3}$ und $C' = \frac{n_0^3}{2 \cdot c^2 \lambda_0} = \frac{1}{C}$ hängen von der Wellenlänge λ_0 und den Brechungskoeffizienten n_0 ab und sind für eine bestimmte Wellenlänge konstant.

Dimension von \mathfrak{f} und e_{41} :

$$\mathfrak{f} = \frac{\delta}{L \cdot \mathfrak{E}} = \frac{1 \cdot \text{cm}}{\text{cm V}} = [V^{-1}];$$

$$\kappa \cdot e_{41} = \frac{\mathfrak{f}}{\gamma} \cdot \frac{2c^2 \cdot \lambda_0}{n_0^3} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{cm}}{\text{sec}^2} = [V^{-1} \text{sec}^{-2} \text{cm}^3];$$

III. Meßverfahren und Hilfsmittel

Die Meßverfahren, die bei dieser Arbeit Anwendung fanden, waren im wesentlichen die bei optischen Untersuchungen mit linear und elliptisch polarisiertem Licht gebräuchlichen. Sie seien im folgenden kurz bezeichnet als

1. Gesichtsfeldaufhellung,

- a) mit visueller Beobachtung,
- b) mit Kamera,
- c) mit Photozelle.

2. Babinetverfahren. Die Versuchsanordnungen sind im einzelnen genau beschrieben von Hehlgers⁷⁾.

Die Messung mit dem Babinet erfolgte in einfarbigem Licht, und zwar wurden Osramkleinlampen mit Tl-, Na- und K-Dampfüllung verwendet. Das Tl- und Na-Licht konnte wegen der streng einfarbigen Zusammensetzung unmittelbar benutzt werden, während die K-Lampe in Verbindung mit einem Schottschen Rotfilter RG 2 (1 mm) verwendet wurde. Das gefilterte K-Licht enthielt noch die beiden Linien 691 und 768 m μ , die für das Auge gleich hell erscheinen. Für die Auswertung wurde ein Mittelwert von 730 m μ angenommen.

Dem Abstand zweier Interferenzstreifen des Babinet entsprachen bei Tl-Licht (535 m μ) 11,02, bei Natriumlicht (589 m μ) 12,23, bei K-Licht mit Filter (691 und 768 m μ) 13,29 Umdrehungen der Mikrometertrommel, die in 100 Teile geteilt war. Polarisator und Analysator waren stets gekreuzt, und zwar war ersterer bei Vermessung von Kristallen nach (100) und (111) so eingestellt, daß die Schwingungsebene des austretenden linear polarisierten Lichts einen Winkel von 45° zur Lotrechten, der Richtung des elektrischen Feldes, bildete. In diesem Fall verliefen die Interferenzstreifen auch lotrecht.

Bei der Messung von Kristallen nach (110) dagegen lag die Schwingungsebene des in den Kristall eintretenden linear polarisierten Lichts in der Lotrechten, die Streifen des Babinet bildeten einen Winkel von 45° mit ihr.

Aus der Gestalt der Streifen konnte auf die Homogenität der Kristalle geschlossen, aus ihrer Wanderung bei Steigerung der Spannung am Kristall konnte der Gangunterschied mit großer Ge-

genauigkeit ermittelt und die Gültigkeit des Gesetzes $\delta = k \cdot E \cdot d$ geprüft werden.

Die für die Messung benutzte Gleichspannung von 100 bis 2000 Volt wurde durch veränderliche Transformation, Gleichrichtung und Siebung dem städtischen Wechselstromnetz entnommen.

Die Spannungsmessung erfolgte mittels eines Braunschen Zeigerelektrometers, Meßbereich 1500 Volt, 1 Skt. = 100 Volt. 10 Volt konnten noch mit guter Genauigkeit abgeschätzt werden. Die Eichung wurde mit einer Anoden-Hochspannungsbatterie vorgenommen.

Damit die zur Vermessung nötige Spannung ohne Verlust tatsächlich an den Kristallen liegt, wurden die großen Kristallflächen aufgeraut und mit einem Graphitüberzug versehen. Für die Beobachtung in Richtung der elektrischen Feldstärke wurden durchsichtige Elektroden auf den Kristall aufgebracht, die S. 321 näher beschrieben sind.

IV. Untersuchung der Kristalle

1. Erzwungene Doppelbrechung und ihre Beseitigung

Die untersuchten Kristallplatten (100), (111), (110), zeigten alle starke „natürliche Doppelbrechung“. Sie war von Stück zu Stück verschieden und änderte sich am einzelnen Kristall sprunghaft von Stelle zu Stelle. Die nach (100) und (110) geschliffenen Stücke erwiesen sich homogener als die nach (111) geschliffenen, d. h. die Unregelmäßigkeiten waren gleichmäßiger über den Kristall verteilt. Das zeigte sich darin, daß man bei den Kristallen (100) und (110) fast durchwegs parallele und gerade Interferenzstreifen beobachten konnte, die allerdings infolge der „natürlichen Doppelbrechung“ eine Parallelverschiebung gegen die Nullage erlitten hatten (Fig. 4a); nur bei wenigen Stücken liefen die Interferenzstreifen schräg oder waren leicht gekrümmt (Fig. 4b).

Bei (111) traten dagegen fast nie gerade Interferenzstreifen auf. Die Inhomogenität machte sich in einer Verzerrung der Streifen geltend. Kristalle, bei denen sie in eine „gerade Zickzacklinie“ ausarteten, gehörten noch zu den besten Exemplaren (Fig. 4c). Vielfach zeigten sie Krümmungen und Knickungen (Fig. 4d).

Während bei den Kristallen (100) und (110) der Gangunterschied der „natürlichen Doppelbrechung“ stets das gleiche Vorzeichen hatte,

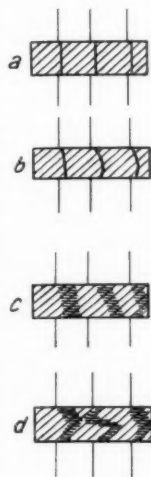
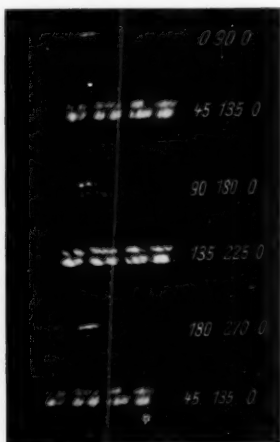


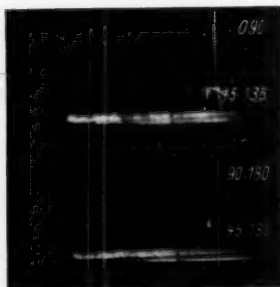
Fig. 4

fanden sich unter den Kristallen (111) oft solche, die an verschiedenen Stellen Gangunterschiede mit entgegengesetztem Vorzeichen aufwiesen (Fig. 4d). Vermutlich liegen bei diesen Exemplaren Zwillingsverwachsungen vor.

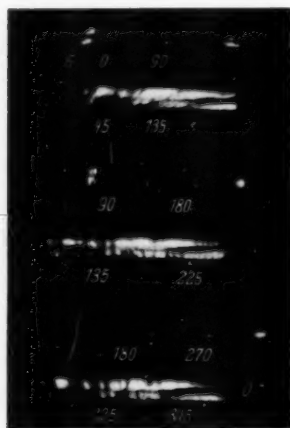
Die durch die Verzerrung hervorgerufene Verbreiterung der Streifen betrug bei stark inhomogenen Kristallen bis zu 300 Skt. bei Na-Licht, das entspricht einem Gangunterschied von rund $\pi/2$. Unter den Orientierungen (111) gab es eine Reihe, die wegen der starken Inhomogenität nicht vermessen werden konnten, zumal die Streifen bei Anlegung von Spannung oft noch verwaschener wurden. Doch fanden sich unter diesen Kristallen noch einige, die wenigstens an der homogensten Stelle der Messung einigermaßen zugänglich waren.



Aufnahme 1*)



Aufnahme 2*)



Aufnahme 3*)

Es war für die „natürliche Doppelbrechung“ und damit für die Größe der Inhomogenität nicht gleichgültig, welchen Winkel die Schwingungsebene des einfallenden Lichts mit dem Lot bildete.

*) Der in den Einzelaufnahmen auftretende waagrechte und senkrechte Mittelstrich rührt von einem Fadenkreuz her, das zur Kontrolle mit photographiert wurde.

Sie hatte, bei stets gekreuzten Nikols, den größten Wert, wenn jener Winkel 45° , 135° , 225° , 315° betrug und besaß ein Minimum in den dazwischen liegenden Stellungen 0° , 90° ...

Dieses Ergebnis ist um so weniger erfreulich, als für die elektrooptische Untersuchung der Orientierungen (100) und (111) der Einfallswinkel gerade 45° sein muß.

Ein anschauliches Bild von der „natürlichen Doppelbrechung“ und der Inhomogenität der Kristalle geben die beigefügten Aufnahmen. Von den beigeschriebenen Zahlen bedeuten jeweils die ersten den Winkel der Schwingungsebene des einfallenden Lichts mit dem Lot, d. h. mit der Richtung des später angelegten elektrischen Feldes, die zweiten den Winkel des Analysators, die dritten die angelegte elektrische Spannung. Die Nikols waren stets gekreuzt. Aufnahme 1 und 2 sind von Kristallen (100), Aufnahme 3 von einem Kristall (111).

Obiger Befund ergab sich für alle Kristalle, unabhängig von der Orientierung. Daraus folgt, daß die beobachtete „natürliche Doppelbrechung“ allein abhängt von der äußeren Form der geschliffenen Kristalle. Es wurde daher vermutet, daß sie überhaupt erst durch die Bearbeitung (Schliff, Politur) verursacht worden ist.

Es handelt sich also eigentlich nicht um eine natürliche Eigenschaft der Zinkblende, sondern um die Wirkung einer durch mechanischen Druck hervorgerufenen inneren Verformung des Kristallgitters, die wir daher besser mit erzwungener Doppelbrechung bezeichnen.

Durch längere geeignete Temperaturbehandlung durfte man daher hoffen, die mechanischen Spannungen in ihnen ausgleichen und damit die erzwungene Doppelbrechung, sowie die Inhomogenität beseitigen zu können.

Wärmebehandlung

Die oberste zulässige Temperaturgrenze für die Wärmebehandlung war gegeben durch den Umwandlungspunkt Zinkblende-Wurtzit, der bei 880°C liegt. Da bei dieser Temperatur die reguläre Zinkblende in den hexagonalen Wurtzit übergeht, war zu befürchten, daß der Kristall dabei zerspringt. Es wurde daher stets darauf geachtet, daß diese Temperatur nicht erreicht wurde.

Wesentlich war eine Atmosphäre, in der sich Zinkblende chemisch nicht verändert. Für diesen Zweck geeignet erschienen Vakuum, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, Schwefel. Es wurden zahlreiche Versuche mit geschliffenen und ungeschliffenen ZnS -Kristallen in den verschiedenen angeführten Atmosphären vorgenommen.

Die Kristalle veränderten sich meist bei der Behandlung entweder oberflächlich und wurden grau bis weiß, oder auch im Innern und wurden dunkelbraun und weniger gut durchsichtig. Ersteres rührt von Sauerstoffspuren her, die oberflächlich weißes Zinkoxyd bildeten, letzteres wahrscheinlich von der Beimengung irgendwelcher Fremdstoffe, die sich bei der hohen Temperatur von 700—800° C irgendwie veränderten oder umlagerten. Trotz noch so langsamer Anheizung ließ es sich nicht vermeiden, daß die Kristalle zum Teil zersprangen und für die weitere Messung oft unbrauchbar wurden.

Dennoch gelang es, zunächst im Hochvakuum den gewünschten Erfolg festzustellen. Beispielsweise war nach einer dreistündigen Erwärmung eines Kristalls auf etwa 600° C die erzwungene Doppelbrechung auf ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Wertes zurückgegangen.

Für längere Erwärmungen, die zur vollständigen Beseitigung der erzwungenen Doppelbrechung nötig waren, erwies sich aber das Hochvakuum als ungeeignet: Die Kristalle begannen zu sublimieren und wurden damit wegen der rauen Oberfläche undurchsichtig. Nachträgliches Polieren hatte keinen Sinn, da es nur wieder erzwungene Doppelbrechung hervorrief. Es mußte daher versucht werden, die Wärmebehandlung bei gewöhnlichem Druck auszuführen, um Sublimation zu vermeiden.

Im weiteren Verlauf wurden deshalb die Versuche in gereinigtem und sorgfältig getrocknetem H_2S -Strom ausgeführt. Der Kristall lag bei der Behandlung in einem Hartglasrohr (Duranglas), über das ein elektrischer Ofen geschoben wurde. Die Temperaturen betrugen 750—800° C.

Die Versuche ergaben, daß z. B. nach fünfstündiger Erwärmung auf 750° C außer einer dunkleren Färbung keine chemischen Veränderungen zu erkennen waren. Die Messungen vor- und nachher ergaben einen Rückgang der erzwungenen Doppelbrechung auf $\frac{1}{4}$. Nach einer Wiederholung der Behandlung war die erzwungene Doppelbrechung praktisch null. Der Kristall war homogen geworden.

Um die durch die Wärmebehandlung hervorgerufene Änderung einwandfrei beurteilen zu können, wurden die Kristalle zwischen gekreuzten Nikols vor und nach derselben mit und ohne Spannung photographiert und punktweise mit dem Babinet vermessen. Der Kristall wurde dabei mit Mikrometerschraube hinter dem Babinet vorbeigeschoben.

Das Ergebnis der Wärmebehandlung an den verschiedenen Kristallen, besonders solchen nach (111) war:

Außer einer geringen Dunklerfärbung war der Kristall nicht verändert. Die Messung ergab, daß die erzwungene Doppelbrechung auf Null zurückgegangen und daß gleichzeitig die Kristalle homogen geworden waren. Die Babinetstreifen erschienen jetzt deutlich und nahezu gerade im Gegensatz zu den Beobachtungen vor der Behandlung. Spannung hellte jetzt bei beiden Polungen des Feldes auf, während vorher bei einer bestimmten Feldrichtung der Kristall verdunkelte, d. h. die von der elektrischen Spannung hervorgerufene Doppelbrechung hob die erzwungene Doppelbrechung allmählich auf.

Die wiedergegebenen Messungen und Aufnahmen an einem Kristall (111) vor und nach der Behandlung zeigen deutlich die dadurch hervorgerufene Besserung.

Lichtweg 3,84 mm. Gemessen mit TI-Licht.

Feldstärke E Volt/cm	Gangunterschied in Skt.		Feldstärke E Volt/cm	Gangunterschied in Skt.	
	vor	nach		vor	nach
14000	285	169	— 6000	70	— 77
11000	245	120	— 10000	31	— 128
6000	200	69	— 14000	— 18	— 179
0	140	0			

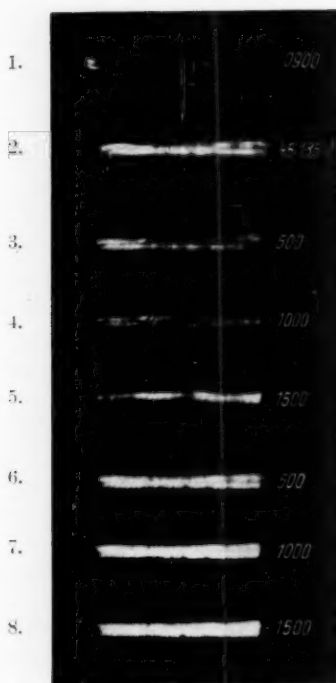
Bei der Wärmebehandlung war der Kristall zersprungen, wobei ein Teil außerhalb der heißen Zone des Ofens geriet und deshalb nicht mitbehandelt wurde. Er gestattet daher einen guten Vergleich mit dem behandelten Teil.

Aufnahme 4 gibt den noch ganzen Kristall vor der Behandlung wieder, Aufnahme 5 nachher, wobei das links gezeigte kleinere Stück der abgesprungene Teil ist.

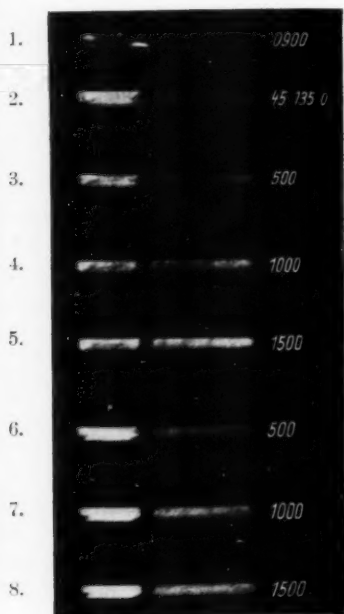
Bei 1. standen die Nikols unter 0 bzw. 90° zum elektrischen Feld, bei 2—8 unter 45 bzw. 135°.

Während im allgemeinen durch die Temperaturbehandlung der elektrooptische Effekt nicht geändert wurde, zeigte es sich, daß bei einer Reihe von Kristallen nach (111) die Behandlung eine Erhöhung der linearen Kerrkonstanten hervorrief. Sie war für diese Kristalle an sich schon höher als bei den übrigen. Durch die Behandlung wurde aber noch eine weitere Erhöhung bewirkt.

Die Erklärung dieser Erscheinung war ohne weiteres nicht möglich und konnte erst gegeben werden, als das Kristallgitter durch Laueaufnahmen untersucht worden war. Wir werden daher später auf diese Stücke zurückkommen, ebenso auf die Meßergebnisse an diesen Kristallen.



Aufnahme 4



Aufnahme 5

Die erzwungene und die Spannungsdoppelbrechung vor und nach der Wärmebehandlung. Bei 1 Pol. und Anal. unter 0° bzw. 90° zum elektrischen Feld; bei 2—8 Pol. = 45° , Anal. = 135° zum elektrischen Feld. Spannung bei 1 und 2 0 Volt; bei 3—8 bzw. 500, 1000, 1500 Volt; jedoch bei 6—8 mit umgekehrtem Vorzeichen wie bei 3—5. Kristalldicke 0,95 mm

2. Messung der Spannungsdoppelbrechung

Für die Vermessung der Kristalle wurde wegen ihrer großen Genauigkeit ausschließlich die Babinetmethode benutzt.

Alle theoretisch behandelten Orientierungen wurden auch experimentell untersucht.

1a. Die elektrischen Feldlinien verlaufen parallel einer Würfelnormalen. Nikolstellung bei $\alpha-\gamma$ vgl. Fig. 1b.

α) Beobachtungsrichtung ist eine zu den Feldlinien senkrechte Würfelnormale.

Untersucht wurden 6 Kristalle ($6 \cdot 6 \cdot 0,52$ mm), deren Flächen Würfelflächen waren. Das Feld lag parallel zu den Normalen der

großen Flächen. Die Beobachtung erfolgte in der Richtung der beiden anderen Würfelnormalen.

Es konnte bis zu Feldstärken von 20000 Volt/cm an keinem der vorhandenen Stücke ein Effekt gefunden werden.

β) Beobachtungsrichtung ist parallel zu den Feldlinien.

Für die Beobachtung in dieser Richtung ist notwendig, daß die Elektroden durchsichtig sind.

Nach den Messungen von O. Fritsch⁴⁾ besitzt Zinkoxyd für die hier in Betracht kommenden statischen Messungen genügende Leitfähigkeit und hat die Eigenschaft, daß es in dünnen Schichten vollkommen durchsichtig ist.

Es wurden daher die beiden großen Flächen eines Kristalls ($4,03 \cdot 8,04 \cdot 0,98$ mm), die Würfelflächen waren, vorsichtig poliert und mit einer Zinkoxydschicht versehen:

Im Hochvakuum wurden aus ZnO auf beide Flächen Zn-Schichten aufgedampft, die hiernach bei etwa 300° im elektrischen Ofen zu ZnO oxydiert wurden. Zur Schaffung eines guten Kontaktes zwischen der ZnO-Schicht und den die Spannung zuführenden Metallfedern wurde noch zu beiden Seiten der ZnO-Flächen ein schmaler Zinkstreifen ebenfalls im Hochvakuum aufgedampft.

Die Zinkoxydschichten waren sehr gut durchsichtig und hatten sicher, wenigstens in der Nähe der spannungszuführenden Elektroden, die gemessene Spannung.

Da die schmalen Flächen des Kristalls natürliche Spaltflächen waren und nach den theoretischen Überlegungen bei obiger Feldrichtung die optischen Achsen unter $\pm 45^\circ$ gegen die Normalen dieser Flächen verlaufen, mußte der Polarisator in diesem Fall unter 45° zu einer der Spaltflächennormalen stehen, also z. B. unter 45° zum Lot, wenn die Elektroden- und 2 Seitenflächen des Kristalls senkrecht standen (Fig. 5).

Beachtenswert ist noch bei dieser Art der Beobachtung in Richtung der Feldlinien, daß der Betrag des Gangunterschieds nicht durch Verlängerung des Lichtwegs vergrößert werden kann, wie bei Beobachtung senkrecht zum Feld; denn die Feldstärke nimmt in diesem Fall im selben Maße ab.

Die wiederholten Messungen an 3 verschiedenen Punkten des für diese Untersuchung vorbereiteten Kristalls ergaben als Mittelwerte 131 Skt./3000 Volt, 128 Skt./3000 Volt, 124 Skt./3000 Volt. Als Gesamtmittel erhält man also 128 Skt./3000 Volt. Daraus

$$\bar{\epsilon} = \frac{2\pi A}{z \cdot V} = \frac{2\pi \cdot 128}{1102 \cdot 3000} = 2,4_3 \cdot 10^{-4} [\text{V}^{-1}].$$

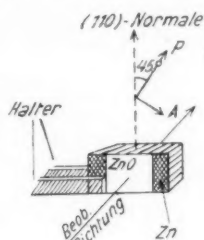


Fig. 5

In gleicher Weise ergab sich für Na-Licht ein Gangunterschied von 142 Skt./3000 Volt (Mittel aus 4 Messungen) und daraus $f = 2,4_2 \cdot 10^{-4} [V^{-1}]$; für K-Licht betrug der Gangunterschied 133 Skt./3000 Volt, daraus $f = 2,1_0 \cdot 10^{-4} [V^{-1}]$.

γ) Die Beobachtungsrichtung ist parallel einer zu den Feldlinien senkrechten Dodekaedernormalen.

Gemessen wurden 6 Kristalle, Lichtweg rund 4 mm, Dicke rund 1 mm.

Die großen Flächen der Plättchen waren nach Würfelflächen angeschliffen, die Seitenflächen waren Spaltflächen.

Trotz der vorhandenen erzwungenen Doppelbrechung waren die Stücke genügend homogen und konnten ohne Wärmebehandlung gut gemessen werden.

Im folgenden wird das Ergebnis einer punkweisen Vermessung eines dieser Kristalle wiedergegeben um die örtlichen Schwankungen zu zeigen. Die Zahlen in der ersten Zeile bedeuten den Abstand der gemessenen Stelle in Millimetern vom linken Rand des Kristalls, die Zahlen des Schemas den gemessenen Gangunterschied in Skalenteilen des Babinet.

Tl-Licht, Lichtweg 3,84 mm, Dicke 0,95 mm.

Krist. 16 in Volt	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	Mittel
1650	395	490	530	482	460	383	408	360	375	400	425	410	390	380	337	330	410
1200	330	425	480	460	412	350	365	335	350	360	375	375	350	350	310	280	368
810	285	400	440	384	372	295	337	293	293	310	350	350	335	300	275	260	330
0	250	350	375	330	275	212	225	220	215	230	258	260	250	225	227	190	260
- 810	190	280	300	270	225	159	173	163	162	175	208	200	185	185	175	160	200
-1100	150	250	275	250	190	127	150	140	145	145	165	175	175	165	155	140	176
-1650	100	225	220	175	125	075	080	082	080	080	?	152	155	090	112	080	123

daraus $f = 1,225 \cdot 10^{-4} [Volt^{-1}]$

287 Skt.
3300 V

Diese Messung zeigt, daß das Gesetz $\delta = f \cdot Q \cdot E$ streng erfüllt ist; die Meßpunkte liegen auf einer Geraden (Fig. 6). Dasselbe gilt für alle anderen hinreichend störungsfreien Kristalle.

Die Ergebnisse der weiteren Messungen am selben, wie an den anderen Kristallen derselben Orientierung, sind in der Tabelle „Meßergebnisse“ (S. 325) zusammengestellt.

Da zufällig ein rundgeschliffener Kristall ($d = 0,58$, Durchmesser = 6,11 mm), dessen Oberfläche nach (100) orientiert war, zur Verfügung stand, wurde an diesem die Abhängigkeit des elektro-

optischen Effekts von der Durchstrahlungsrichtung aufgenommen. Der Kristall zeigte erhebliche erzwungene Doppelbrechung, doch wurde von einer Wärmebehandlung abgesehen, da befürchtet wurde, der Kristall könnte dabei zerspringen und für die Messung un-

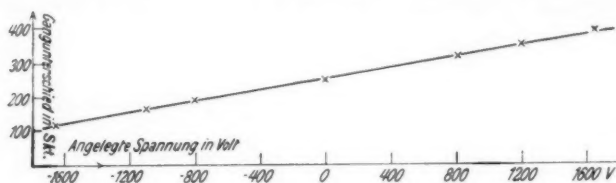


Fig. 6

brauchbar werden. Die wiedergegebene Kurve (Fig. 7) zeigt das Ergebnis der Messung. Als Abszisse ist die Verdrehung des Kristalls um die Feldrichtung als Achse in Grad aufgetragen, als Ordinate die durch die Spannungen 500 (a) und 1000 Volt (b) hervorgerufenen Gangunterschiede, von denen jeweils die bei der Spannung 0 Volt gemessenen Werte der erzwungenen Doppelbrechung abgezogen worden sind.

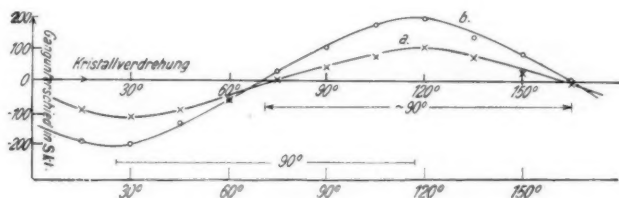


Fig. 7. Abhängigkeit des elektrooptischen Effekts von der Durchstrahlungsrichtung bei 100

Man erkennt aus der Fig. 7 eindeutig die zu erwartende sinusförmige Abhängigkeit des elektrooptischen Effekts von der Durchstrahlungsrichtung. Die Stellungen maximalen Effekts liegen um 90° gegeneinander verdreht und würden nach den theoretischen Überlegungen den Richtungen einer Dodekaedernormalen entsprechen. Die Durchstrahlungsrichtungen, bei denen die elektrooptische Wirkung Null ist, entsprechen einer Würfelnormalen.

1b. Die elektrischen Feldlinien verlaufen parallel einer Dodekaedernormalen.

Beobachtungsrichtung ist parallel zu einer zu den Feldlinien senkrechten Dodekaedernormalen.

Die hier vermessenen Kristalle waren natürliche Spaltstücke, d. h. die großen Flächen waren Dodekaederflächen, sowie zwei gegenüberliegende Seitenflächen parallel zu deren Normalen beobachtet wurde (Fig. 2).

Nikolstellung in diesem Fall: Pol. 0° , vgl. Fig. 2b. Gemessen wurden 12 Kristalle. Dicke 0,5 oder 1 mm, Lichtweg zwischen 1,7 und 3,2 mm.

Die Ergebnisse der Messungen sind aus der Tabelle S. 325 ersichtlich.

2. Die elektrischen Feldlinien verlaufen parallel einer Oktaedernormalen.

Die Beobachtungsrichtung ist senkrecht zur Richtung des Feldes.

Es wurden 10 Kristalle vermessen (Dicke rund 1 mm, Lichtweg rund 4 mm), deren große Flächen nach (111) angeschliffen waren.

Die Meßergebnisse an diesen Kristallen waren sehr verschieden. Es gab eine Reihe von Stücken, deren $\kappa \cdot e_{41}$ -Werte mit genügender Genauigkeit mit den an anderen Kristallen gemessenen Werten übereinstimmten. Diese sind in der ersten Gruppe unter 2 in der Tabelle zusammengestellt.

Eine andere Gruppe von Kristallen ergab Werte, die höher lagen. Durch die Wärmebehandlung konnte noch eine weitere Steigerung der elektrooptischen Konstanten erzielt werden. So wurde z. B. im Mittel für die unbehandelten Kristalle 6, 8, 9 für Tl-Licht ein Wert gemessen von $\kappa \cdot e_{41} = 1,13 \cdot 10^{12}$ ($f = 2,79 \cdot 10^4$) und für Na-Licht ein solcher von $\kappa \cdot e_{41} = 1,3 \cdot 10^{12}$ [$V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3$] ($f = 2,82 \cdot 10^4$).

Durch zweimalige Wärmebehandlung konnte die Kerrkonstante des Kristalls 6, anfangs $2,7 \cdot 10^{-4} [V^{-1}]$, erst auf 3,2 und dann auf $3,84 \cdot 10^{-4} [V^{-1}]$ erhöht werden, was eine Änderung der elektrooptischen Konstanten $\kappa \cdot e_{41} = 1,1$ über 1,3 auf $1,55 \cdot 10^{12} [V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3]$ entspricht.

Konstant blieben aber diese künstlich erhöhten Werte nicht. Wiederholungen der Messung ergaben, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, daß der hohe Wert der linearen Kerrkonstanten allmählich wieder abnahm. Bei der letzten Messung wurde f nur noch zu $f = 3,32 \cdot 10^{-4} V^{-1}$ ($\kappa \cdot e_{41} = 1,35$) bestimmt. Eine ähnliche Erhöhung der Kerrkonstanten durch die Wärmebehandlung konnte auch an Kristall 8 beobachtet werden. Der f -Wert erhöhte sich von 2,79 auf $3,42 \cdot 10^{-4}$ ($\kappa \cdot e_{41}$ von 1,29 auf $1,58 \cdot 10^{12}$).

Eine andere Reihe von Kristallen (30, 32, 35, 38) ergaben eine bedeutend kleinere Kerrkonstante, im Mittel nur $k = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ($\alpha \cdot e_{41} = 0,79 \cdot 10^{12}$). Eine Erklärung dieser Besonderheiten konnte erst nach einer röntgenographischen Prüfung der einzelnen Stücke gegeben werden und wird daher dort erst besprochen.

Tabelle der Meßergebnisse

p gibt an aus wieviel Einzelmessungen der angeführte Wert gemittelt worden ist. Außer den Mittelwerten sind auch die Höchstwerte besonders aufgeführt, weil sie voraussichtlich den Werten für den Idealkristall am nächsten kommen.

Der Brechungsindex n_0 wurde den Messungen von Maria Mell⁹⁾ entnommen zu $n_{Ti} = 2,396$, $n_{Na} = 2,368$, $n_K (730) = 2,327$ für 20°C .

Die ins Meßergebnis eingehende Konstante C' (vgl. S. 313) hat für die 3 Spektralbereiche folgende Werte:

$$C_{Ti} = 1,43 \cdot 10^{-16}; C'_{Na} = 1,25 \cdot 10^{-16}; C'_K = 0,96 \cdot 10^{-16}.$$

Der Faktor γ [Gl. (2)] hat bei $1a\beta$ und $1b\beta$ den Wert $\gamma = 2$, bei $1a\gamma$ $\gamma = 1$, bei $2\gamma = \sqrt{3}$.

Kristall-Nr.	Ti-Licht				Na-Licht				K-Licht			
	$I \cdot 10^4$ V^{-1}	$\alpha \cdot e_{41} \cdot 10^{-12}$ $V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3$	p	$\alpha \cdot e_{41} \text{ (max)}$	$I \cdot 10^4$ V^{-1}	$\alpha \cdot e_{41} \cdot 10^{-12}$ $V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3$	p	$\alpha \cdot e_{41} \text{ (max)}$	$I \cdot 10^4$ V^{-1}	$\alpha \cdot e_{41} \cdot 10^{-12}$ $V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3$	p	$\alpha \cdot e_{41} \text{ (max)}$
1aβ												
40	2,43	0,85	3	0,87	2,42	0,97	4	0,98	2,1	1,1	1	1,1
1aγ												
15	1,68	—	1	—	1,34	—	1	—	—	—	—	—
16	1,2	—	2	—	1,2	—	2	—	1,07	—	1	—
17	1,39	—	3	—	1,26	—	2	—	1,29	—	1	—
39	1,27	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	1,29	—	1	—	1,23	—	3	—	—	—	—	—
42	1,31	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	1,357	0,95	9	0,955	1,26	1,01	8	1,06	1,18	1,23	2	1,23
1bβ												
20	2,7	—	1	—	2,57	—	2	—	2,51	—	1	—
43	—	—	—	—	1,99	—	3	—	1,95	—	2	—
44	2,38	—	1	—	2,18	—	3	—	1,97	—	2	—
45	2,37	—	2	—	2,18	—	2	—	2,2	—	2	—
46	2,47	—	4	—	2,29	—	3	—	2,02	—	3	—
47	2,44	—	2	—	2,4	—	4	—	2,16	—	2	—
48	2,18	—	1	—	2,39	—	2	—	2,16	—	2	—
49	2,42	—	2	—	2,32	—	2	—	2,26	—	2	—
50	2,46	—	1	—	2,36	—	2	—	2,02	—	2	—
51	2,72	—	2	—	2,42	—	3	—	2,12	—	2	—
52	2,55	—	2	—	2,22	—	3	—	2,19	—	2	—
53	2,22	—	1	—	2,29	—	2	—	2,06	—	2	—
54	2,03	—	2	—	1,95	—	2	—	1,95	—	3	—
Mittel	2,41	0,85	21	0,87	2,27	0,91	33	0,96	2,12	1,11	27	1,15

Tabelle der Meßergebnisse (Fortsetzung)

Kristall-Nr.	Tl-Licht				Na-Licht				K-Licht			
	$t \cdot 10^4$ V^{-1}	$\kappa \cdot e_{41} \cdot 10^{-12}$ $V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3$	p	$\kappa \cdot e_{41} \text{ (max)}$	$t \cdot 10^4$ V^{-1}	$\kappa \cdot e_{41} \cdot 10^{-12}$ $V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3$	p	$\kappa \cdot e_{41} \text{ (max)}$	$t \cdot 10^4$ V^{-1}	$\kappa \cdot e_{41} \cdot 10^{-12}$ $V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3$	p	$\kappa \cdot e_{41} \text{ (max)}$
22	—	—	—	—	2,25	—	1	—	—	—	—	—
23	2,34	—	1	—	2,25	—	2	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	2,15	—	1	—	—	—	—	—
26	2,1	—	1	—	2,29	—	1	—	—	—	—	—
33	2,24	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	2,23	0,9	3	0,9	2,23	1,03	5	1,06	—	—	—	—
5	—	—	—	—	2,61	—	—	—	—	—	—	—
8	2,91	—	—	—	2,79	—	—	—	2,42	—	—	—
8*)	—	—	—	—	3,42	—	—	—	—	—	—	—
9	2,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	2,7	—	—	—	3,05	—	—	—	—	—	—	—
6*)	3,2	(21. X.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6**)	3,84	(30. X.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6**)	3,58	(19. XL)	—	—	2,95	—	—	—	—	—	—	—
6**)	3,41	(20. XL)	—	—	—	—	—	—	2,61	—	—	—
6**)	3,32	22. XL	—	—	2,89	—	—	—	2,56	—	—	—
6**)	3,08	30. I.	—	—	2,64	—	—	—	2,42	—	—	—
30	1,68	—	2	—	1,59	—	—	—	1,26	—	—	—
32	1,55	—	2	—	1,45	—	—	—	1,43	—	—	—
35	1,97	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	1,71	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) einmal behandelt; **) zweimal behandelt.

3. Dispersion der elektrooptischen Konstanten

Als Mittel für die elektrooptische Konstante der einzelnen Kristallschliffe ergab sich:

für Tl-Licht (535 m μ): $\kappa \cdot e_{41} = 0,91 \cdot 10^{12} [V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3]$

für Na-Licht (589 m μ): $\kappa \cdot e_{41} = 1,02 \cdot 10^{12} [V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3]$

für K-Licht (730 m μ): $\kappa \cdot e_{41} = 1,16 \cdot 10^{12} [V^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^3]$.

Die hier angegebenen Werte lassen sich in einer graphischen Darstellung in Abhängigkeit von der Wellenlänge angenähert durch eine Gerade verbinden, d. h. in dem gemessenen Bereich ist e_{41} nahezu proportional der Wellenlänge.

Der Einfluß der Dispersion soll an einem praktischen Beispiel erläutert werden. Es wird die Spannung ermittelt, die bei einem Kristall (110) bei 1 cm Lichtweg und 0,1 cm Dicke volle Aufhellung hervorruft für die Lichtwellenlängen von 450—700 m μ .

In der folgenden Tabelle sind diese Spannungen, sowie die Werte von n_0 und ξ in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben.

Es ergibt sich daraus ein Unterschied von 200 Volt für die beiden praktischen Grenzen der Augenempfindlichkeit (etwa 480 und 630 $m\mu$), der sich bei der Anwendung wohl kaum unerwünscht bemerkbar machen dürfte.

$m\mu$	n^0	$f \cdot 10^4$	Hellspannung H
450	2,475	2,93	1070 Volt
500	2,42	2,7	1163
550	2,384	2,55	1231
600	2,362	2,43	1290
650	2,344	2,34	1341
700	2,34	2,30	1370

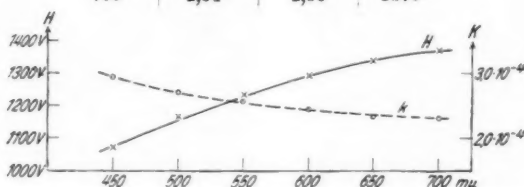


Fig. 8. Abhängigkeit der Hellspannung H bzw. der linearen Kerrkonstante f von der Wellenlänge

4. Röntgenographische Untersuchungen

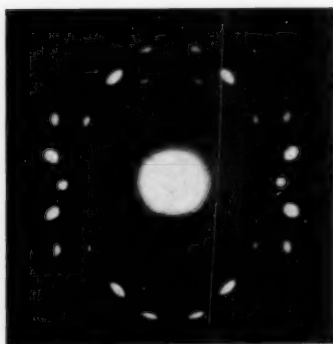
Die röntgenographische Untersuchung der Kristalle erfolgte nach der Lauemethode. Es wurde eine Siemens-Halske-Strukturrohr mit Cu-Anode verwendet, die bis zu 70 kV betrieben wurde. Der Abstand Anode-Kristall betrug ungefähr 7—8 cm, der Abstand Kristall-photographische Platte 3,9 cm.

Es wurden fast von jedem Kristall mehrere Aufnahmen an verschiedenen Stellen desselben gemacht, um zu prüfen, ob die Orientierung die gewünschte und die Struktur einwandfrei war. Es wurden in allen Fällen, in denen die elektrooptischen Untersuchungen gute Ergebnisse lieferten, über ein und denselben Kristall übereinstimmende Lauebilder gefunden.

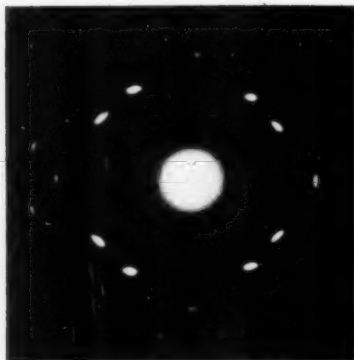
Die Aufnahmen zeigten allerdings wegen der verhältnismäßig großen Dicke der Kristalle (1 mm) nur wenig Interferenzpunkte. Sie ergaben aber die von den ersten Laueaufnahmen her bekannten Spektren. In den Bildern 6, 7, 8 sind die Lauediagramme der Orientierungen (110), (100), (111) wiedergegeben. Etwas abweichend von Aufnahme 8 war Aufnahme 9. Doch zeigt auch sie 3 zählige Symmetrie.

Die Kristalle jedoch, an denen bei den elektrischen Untersuchungen ausfallende Ergebnisse gefunden wurden, zeigten auch bei der Strukturuntersuchung Besonderheiten.

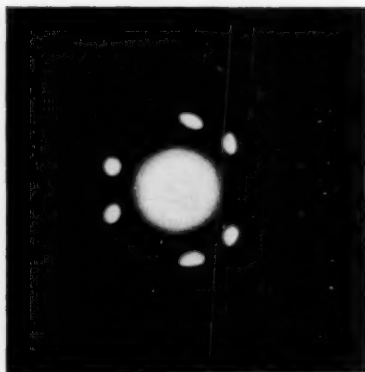
Bei den Kristallen 30, 32, 35, 38, deren elektrooptische Konstante weit unter dem Mittelwert lag, setzte sich das erhaltene Spektrum nicht wie gewöhnlich aus ellipsenförmigen Punkten zusammen. An ihrer Stelle wies die Aufnahme teilweise doppelte



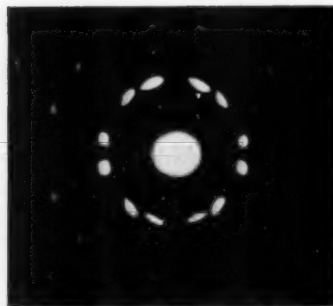
Aufnahme 6 (110)



Aufnahme 7 (100)



Aufnahme 8 (111)



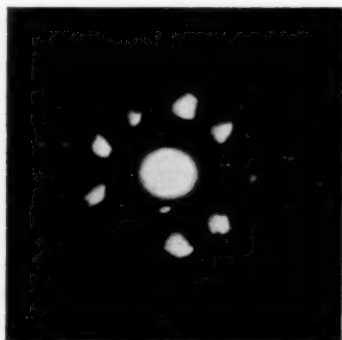
Aufnahme 9 (111)

Interferenzpunkte mit streifenförmigen Schwärzungen auf; ferner konnten an ein und demselben Kristall, der an verschiedenen Stellen durchleuchtet wurde, sowohl regelmäßige, als auch verzerrte Laue-diagramme gefunden werden.

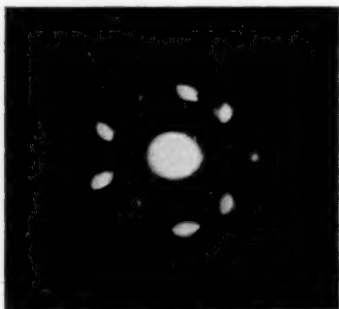
Durchleuchtung des Kristalls 35 an einer bestimmten Stelle ergab z. B. ein vollkommen regelmäßiges Bild von der Art der Auf-

nahme 8, während bei der Durchleuchtung an anderen, nur etwa 2 mm davon entfernten Stellen die Aufnahmen 10 und 11 erhalten wurden.

Die Ausdeutung dieser Aufnahmen ergibt, daß an der einen Stelle, an der Bild 8 gefunden wurde, ein regelmäßiger Aufbau des Gitters vorliegt. Ein ausgesprochen schlechtes Gitter jedoch zeigen



Aufnahme 10



Aufnahme 11

die beiden anderen Aufnahmen 10 und 11. Die Zerfaserung der Lauepunkte, sowie die Streifung lassen auf außerordentlich starke, innere Gitterverwerfungen schließen. Dabei handelt es sich um submikroskopische, statistisch verteilte Gitterverformungen, welche die Streifungen veranlassen, sowie gleichzeitig um sprunghafte Verformungen von makroskopischem Ausmaß, welche die Aufspaltung der Interferenzpunkte bewirken.

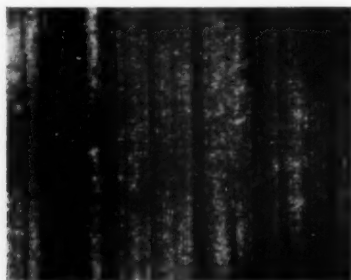
Nach diesen Erkenntnissen ist es erklärlich, daß ein so stark gestörtes Gitter nicht dieselben elektrooptischen Eigenschaften besitzt, wie die für regelmäßig befundenen Exemplare.

Es wird vermutet, daß es sich bei den genannten Stücken um Zwillingsverwachsungen, vielleicht Drehzwillinge handelt. Auch die äußeren Merkmale einer Zwillingsverwachsung, das abwechselungsweise Auftreten glänzender und matter Stellen auf der Oberfläche der Kristalle konnte beobachtet werden.

Nach einer Wärmebehandlung eines Kristalls, der allerdings nach (110) geschliffen war, aber von demselben Block stammte wie die Stücke 5 und 6, wurde sogar die lamellenartige Struktur der Zwillingsverwachsung sichtbar. Der Kristall war im Hochvakuum $1\frac{1}{2}$ Stunden bei etwa 500° behandelt worden, wobei er oberflächlich sublimierte und den geschichteten Aufbau erkennen ließ. Die Auf-

nahmen 12 und 13 zeigen eine Ober- und eine Seitenfläche des Kristalls nach dem Versuch.

Die Größe der elektrooptischen Konstanten bei den Kristallen 5 und 6 könnte man demnach auf die in diesen Stücken vermuteten Zwillingungsverwachsungen zurückführen. Nach unserer Auffassung würden allerdings Zwillinge keinen oder doch nur einen kleineren



Aufnahme 12



Aufnahme 13

Effekt zeigen, als Einkristalle, da sich die Wirkungen der einzelnen Zwillingspartner mindestens schwächen müßten. Auch scheint die Zwillingungsverwachsung nicht allein der Grund für die große elektrooptische Wirkung zu sein, denn es wurde auch ein ähnlich großer Effekt an den Stücken 8 und 9 gefunden, deren Lauebilder mit denen von Einkristallen übereinstimmen.

Bei der Größe des elektrooptischen Effekts der Zinkblende war anzunehmen, daß die durch elektrische Spannung am Kristall hervorgerufene Verformung des Gitters sich im Lauebild zeigen müßte. Es wurden Aufnahmen ohne und mit Spannung (Feldstärke = 11 000 und 28 000 Volt/cm) hergestellt, ebenso solche mit und ohne mechanischem Druck. Die Druckrichtung war stets senkrecht zum Röntgenstrahl, während die Spannung sowohl senkrecht als auch parallel zum Röntgenstrahl verlief. Der verwendete mechanische Druck rief bei 1 mm Lichtweg einen Gangunterschied von rund $\lambda/4$ hervor.

In keinem Fall wurde eine meßbare Änderung des Lauebildes durch Druck oder Spannung festgestellt, ein Ergebnis, das im

ersten Augenblick überrascht. Nach dem Vergleich der piezo- und elektrooptischen Konstanten (vgl. S. 333) wird dies erklärlich. Die starke elektrische Doppelbrechung rührt zum größten Teile von unmittelbarer Beeinflussung der Elektronenanordnung durch das elektrische Feld her, während die durch Elektrostriktion, d. h. Verschiebung der Atomschwerpunkte hervorgerufene Doppelbrechung rund 30mal kleiner ist. Eine Änderung des Laubildes könnte erst bei viel stärkerer Deformation erwartet werden.

V. Vorzeichen von αe_{41}

Diese Bestimmung erfolgte nicht in analoger Weise, wie bei Pockels beschrieben, da Plättchen, die gleichzeitig Würfel- und Tetraederflächen aufwiesen, nicht vorhanden waren.

Das Vorzeichen von αe_{41} wurde daher mittelbar mit Hilfe des Piezoeffektes festgelegt.

Anlegung von negativer Spannung an die bei Druck sich positiv aufladende Fläche ergab bei allen 6 untersuchten Kristallen Verschiebung der Babinetstreifen nach links, also Verzögerung der parallel zur Feldrichtung verlaufenden Komponente gegen die dazu senkrechte.

Die Bestimmung der Richtung des piezooptischen Effekts erfolgte mit dem Gleichstromverstärker durch Vergleich mit kleinen bekannten Gleichspannungen.

VI. Bestimmung der piezooptischen Konstanten Vergleich mit Messungen von Pockels

Zur Entscheidung der Frage, wie groß die durch den Piezoeffekt hervorgerufene Einwirkung auf den Kristall ist, mußte die piezo-optische Konstante a_{44} bestimmt werden.

Nach Pockels (S. 79) ergibt sich, daß das Maß für die Doppelbrechung, die an einem regulären Kristall in Richtung einer Würfelnormalen auftritt, wenn auf denselben einseitiger Druck parallel einer zu jener Normalen senkrechten Dodekaedernormalen ausgeübt wird, gegeben ist durch

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = a_{44} \cdot s_{44} \cdot p,$$

ω_1 = Geschwindigkeit der parallel zur Druckrichtung,

ω_2 = Geschwindigkeit der senkrecht zur Druckrichtung polarisierten Welle,

p = Druck in Dyn/cm²,

s_{44} = Elastizitätsmodul in cm²/Dyn.

Die genaue Größe der Druckdoppelbrechung kann nicht errechnet werden, da s_{44} nicht bekannt ist. Um wenigstens den Wert größenordnungsmäßig abschätzen zu können, wird für s_{44} ein Wert

angenommen, wie er für andere reguläre Kristalle gefunden worden ist. Nach Landolt-Börnstein (Bd. I, S. 85) ist

	$s_{44} \left(= \frac{1}{c_{44}} \right)$	
für	NaCl	Sylvin
	$s_{44} \cdot 10^{11} = 0,77$	1,53
		Natriumchlorat
		0,82 cm ² /Dyn.

Für Zinkblende wird daher rund $s_{44} = 10^{-11}$ cm²/Dyn gesetzt. Nach ähnlichen Überlegungen, wie auf S. 313, folgt:

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = \frac{2c^2}{n_0^3} (n_2 - n_1) = \frac{2c^2 \cdot 2\pi \cdot \Delta \cdot \lambda_0}{n_0^3 \cdot z \cdot L} = a_{44} \cdot s_{44} \cdot p,$$

daraus

$$\frac{a_{44}}{c^2} = \frac{4\pi \cdot \Delta \cdot \lambda_0}{n_0^3 \cdot z \cdot L \cdot p \cdot s_{44}}.$$

Bei der Bestimmung der piezooptischen Konstanten wurde mit einer Hilfseinrichtung gleichmäßiger Druck über den ganzen Kristall gewährleistet.

Messung: (Hier wird wegen des besseren Vergleichs mit Pockels in CGS-Einheiten gerechnet).

Druck parallel zur (110)-Normalen.

Beobachtungsrichtung parallel zu einer (100)-Normalen.

Messung erfolgte mit Na-Licht. Lichtweg 0,38 cm.

1. Belastung: 100 g-Gew. $\cdot 5^*$ = 500 g-Gew. = 490 500 Dyn
Gangunterschied: - 116 Skt. (Mittel aus 6 Messungen).
2. Belastung: 200 g-Gew. $\cdot 5^*$ = 1000 g-Gew. = 981 000 Dyn
Gangunterschied: - 219 Skt. (Mittel aus 6 Messungen).

Belastete Fläche: $1,9 \cdot 3,81$ mm² = 0,0724 cm².

Gesamtmittel: - 225 Skt für $1,36 \cdot 10^7$ Dyn/cm² Druck.

Das negative Zeichen steht, da der Babinet bei Belastung auf kleinere Werte gedreht wurde.

Daraus

$$\frac{a_{44}}{c^2} = \frac{4\pi \cdot \Delta \cdot \lambda_0}{n_0^3 \cdot z \cdot L \cdot p \cdot s_{44}} = \frac{-4\pi \cdot 225 \cdot 589 \cdot 10^{-7}}{13,278 \cdot 1223 \cdot 0,38 \cdot 1,36 \cdot 10^7 \cdot 10^{-11}} = -0,2.$$

Die für die durch Druck erzeugte Doppelbrechung maßgebende Konstante ist nach Pockels (S. 32 bzw. 82)

$$\frac{a_{44} \cdot d_{14}}{c^2} : d_{14} = \text{piezoelektrischer Modul, für ZnS} = -5,24 \cdot 10^{-8} \text{ CGS.}$$

(Nach Landolt-Börnstein, 2. Erg.-Bd. II, 951).

Es ergibt sich also

$$\frac{a_{44} \cdot d_{14}}{c^2} \approx 0,2 \cdot 5,24 \cdot 10^{-8} \approx 10^{-8}.$$

*) Hebelübersetzung der Hilfseinrichtung 1:5.

Die entsprechende Konstante für den elektrooptischen Effekt ist nach Pockels

$$\frac{e_{41} \cdot x}{c^2} \text{ CGS.}$$

Für diese errechnet sich aus den gemessenen Werten von e_{41} für ZnS und Na-Licht:

$$\frac{e_{41} \cdot x}{c^2} = \frac{1,75 \cdot 10^{12} \cdot 0,58 \cdot 300}{9 \cdot 10^{20}} = 34 \cdot 10^{-8} \text{ CGS-Einh.}$$

D. h. die beobachtete elektrooptische Wirkung ist etwa 30mal so groß als die aus der Deformation berechneten. Ist also die Abschätzung des s_{44} nicht größenordnungsmäßig unzutreffend, so geht daraus hervor, daß das elektrische Feld in ZnS auf die Elektronen-anordnung eine direkte Wirkung ausübt.

Daraus erklärt sich auch die von Okolicsanyi beobachtete Frequenzunabhängigkeit und Trägheitslosigkeit des Effekts.

Der Vergleich zwischen der elektrooptischen Konstanten für ZnS und der von Pockels für Natriumchlorat gemessenen ergibt, daß ZnS einen rund 30mal größeren elektrooptischen Effekt zeigt als jenes. (Pockels bestimmte für Natriumchlorat $\frac{e_{41} \cdot x}{c^2}$ zu $1,19 \cdot 10^{-8}$ CGS-Einh.).

VII. Vergleich ZnS-Nitrobenzol

a) Hellspannungen von „Normalzellen“ ($L = 1 \text{ cm}$, $d = 0,1 \text{ cm}$) für ZnS und Nitrobenzol.

ZnS (Spaltstück): Hellspannung = 1240 Volt.

Nitrobenzol (nach Okolicsanyi): Hellspannung = 3900 Volt.

Eine ZnS-Normalzelle braucht demnach eine rund 3mal geringere Spannung zur Aufhellung als eine solche mit Nitrobenzol.

Zu beachten ist bei dem Vergleich allerdings, daß sich bei Verringerung des Elektrodenabstands die Hellspannung der Flüssigkeitszelle quadratisch vermindert, die der Kristallzelle dagegen nur linear. Bei $d \simeq 1/3 \text{ mm}$ haben dann beide Zellen die gleiche Hellspannung.

b) Als Apertur errechnet sich für eine Hellspannung von 2000 Volt und $d = 0,1 \text{ cm}$ für ein (110)-Plättchen $A = 1:6,2$ gegen Nitrobenzol, für das Okolicsanyi 1:19,5 angibt.

c) Als Kapazität errechnet sich bei der Hellspannung 2000 Volt $d = 0,1 \text{ cm}$: $C = 4,1 \mu\text{F}$, für $\epsilon = 8,3$. Die Plattengröße ergibt sich aus dem Lichtweg nach b) und bei Annahme von 1 cm Zellenhöhe.

VIII. Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wird über Beobachtungen und Messungen des elektrooptischen Effektes an ZnS berichtet.

2. Es wird festgestellt, daß die erzwungene Doppelbrechung und die gleichzeitig auftretende Inhomogenität der Kristalle, die in

vielen Fällen eine genaue Vermessung derselben ausschließt, durch die Bearbeitung (Schliff, Politur) hervorgerufen wird. Es wird daher geraten, bei Anfertigung von Schliffen die Kristalle möglichst behutsam zu behandeln, womöglich Orientierungen zu bevorzugen, die nicht geschliffen werden brauchen.

3. Durch Wärmebehandlung der Kristalle gelang es, die erzwungene Doppelbrechung und damit die Inhomogenität der Kristalle zu beseitigen. Als geeignet erwies sich eine Temperaturbehandlung von 5–10 Std. bei rund 750–800° in gereinigtem H_2S -Strom.

4. Es wird die bereits vorhandene, von Pockels ausgearbeitete Theorie auf Zinkblende angewendet und die Bedingungen für den größten Effekt festgestellt.

Am größten ist der Effekt an Spaltstücken (diese brauchen nicht geschliffen zu werden!). Das Feld liegt in Richtung einer Spaltflächennormalen, beobachtet wird in Richtung einer dazu senkrechten Spaltflächennormalen. Für diese Beobachtung muß das einfallende linear polarisierte Licht parallel zu den Feldlinien schwingen!

Die gleiche Kerrkonstante ergibt sich, wenn das Feld parallel einer Würfelnormalen liegt und parallel zu den Feldlinien beobachtet wird. Kleinerer Effekt tritt auf, wenn das Feld parallel einer Oktaedernormalen verläuft und die Beobachtungsrichtung dazu senkrecht liegt.

Der kleinste Effekt zeigt sich, wenn das Feld parallel einer Würfelnormalen liegt und die Beobachtung senkrecht dazu in Richtung einer Spaltflächennormalen erfolgt.

Die Effekte verhalten sich bei diesen 4 Möglichkeiten wie $2:2:\sqrt{3}:1$.

5. Die Messungen ergeben für die einzelnen Orientierungen, abgesehen von einigen Ausnahmen, übereinstimmende Ergebnisse. Das Gesetz $\delta = f \cdot L \cdot \mathcal{E}$ gilt streng.

Die elektrooptische Konstante wird bestimmt*)

für Tl-Licht zu $e_{41} = 1,56 \cdot 10^{12} [V^{-1} \text{ sec}^{-2} / \text{cm}^3]$ ($\kappa e_{41} = 0,91 \cdot 10^{12}$),
(535 m μ)

für Na-Licht zu $e_{41} = 1,75 \cdot 10^{12} [\quad \quad]$ ($\kappa e_{41} = 1,02 \cdot 10^{12}$),
(589 m μ)

für K-Licht zu $e_{41} = 1,85 \cdot 10^{12} [\quad \quad]$ ($\kappa e_{41} = 1,16 \cdot 10^{12}$).
(730 m μ)

*) Die dielektrische Suszeptibilität κ wurde aus der im Landolt-Börnstein (Bd. 2. S. 1043) angegebenen relativen Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 8,3$ zu $\kappa = 0,58$ errechnet.

Sie wurde an noch nicht vollkommen störungsfreien Kristallen gemessen, wird sich aber für ideale Einkristalle nicht mehr wesentlich erhöhen lassen.

Aus diesen Werten errechnet sich für ein Spaltstück eine Kerrkonstante

für Tl-Licht von $2,59 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1}$;

für Na-Licht von $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1}$;

für K-Licht von $2,24 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1}$.

Beim Vergleich mit den Pockelsschen Messungen ergibt sich für die entsprechende Orientierung von Seignettesalz ein rund 30 mal kleinerer Wert.

6. Bestimmung der piezooptischen Konstanten der ZnS und ihr Vergleich mit der elektrooptischen Konstanten zeigt, daß das elektrische Feld den Lichtdurchgang im Kristall unmittelbar beeinflußt und nicht nur mittelbar als Folge einer Elektrostriktion. Das erklärt auch die von Okolicsanyi beobachtete Frequenzunabhängigkeit und Trägheitslosigkeit des Effekts.

7. Vergleich einer ZnS-Normalzelle mit einer Nitrobenzolnormalzelle ergibt für ZnS eine dreimal geringere Hellspannung als für Nitrobenzol.

Als Apertur errechnet sich für eine Hellspannung von 2000 Volt und $d = 0,1 \text{ cm}$ für ein (110)-Plättchen $A = 1:6,2$ gegen Nitrobenzol 1:19,5.

Die entsprechende Kapazität ist bei ZnS $C = 4,1 \mu\text{F}$. Bei Nitrobenzol (nach Okolicsanyi) $C = 57 \mu\text{F}$.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1933 bis Februar 1935 im Physikalischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. B. Gudden für viele Anregungen und stete Unterstützung während der Arbeit zu danken. Ebenso danke ich Herrn Privatdozent Dr. G. Mönch für viele Hinweise, sowie Fr. Dr. ing. Krafczynski für Beratungen in chemischen Fragen.

Die Mittel zur Durchführung der Arbeit verdanke ich den Süddeutschen Telephon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerken TEKADE Nürnberg. Zu danken habe ich ferner Herrn Professor Ott, Würzburg, und Herrn Professor Szivessy, Bonn, für freundliche Hinweise, den Siemens-Reinigerwerken, Erlangen, für die leihweise Überlassung eines Transformators und dem Vorstand des Chemischen Laboratoriums Erlangen, Herrn Professor Dr. Pummerer, für die Erlaubnis zur Benützung der Röntgenapparatur des Chemischen Instituts.

IX. Literaturverzeichnis

- 1) W. Bruhns-P. Ramdohr, Kristallographie, Sammlung Göschel 210.
- 2) H. Buchwald, Einführung in die Kristalloptik, Sammlung Göschel 619.
- 3) P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Springer, Berlin.
- 4) O. Fritsch, Ann. d. Phys. [5] **22**. S. 375. 1935.
- 5) H. Geiger-K. Scheel, Handbuch der Physik, Bd. **21**. S. 790.
- 6) L. Graetz, Hdb. d. Elektrizität und des Magnetismus, Bd. 1. S. 289.
- 7) F. Hehlgers, AEG Jahrb. d. Forschungsinstituts III. Bd. 1931—1932.
- 8) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.
- 9) M. Mell, Ztschr. f. Phys. **16**. S. 244. 1923.
- 10) F. v. Okolicsanyi, Das Kristallrelais, Zeitschrift „Fernsehen und Tonfilm“, August 1933, Berlin. 4. Jahrg. Nr. 4. S. 43. Beobachtungen und Messungen an elektrisch doppelbrechenden festen Körpern. Diss. Februar 1935.
- 11) F. Pockels, Über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Kristalle. Göttingen 1894.
- 12) Rinne, Kristallogr. Formenlehre, optische und röntgenographische Untersuchung, Leipzig 1919.
- 13) E. Schiebold, Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen I. Bd. Die Laumethode. Leipzig 1932.

(Eingegangen 30. Oktober 1935)

Über die Hoch- und Niederfrequenzleitfähigkeit von Elektrolytlösungen in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen

Von J. Hiegemann

(Mit 12 Figuren)

Inhaltsübersicht: § 1. Frühere Messungen und Vergleich mit der Theorie: a) Hochfrequenzmessungen; b) Niederfrequenzmessungen. — § 2. Die Niederfrequenzleitfähigkeiten im Gebiete extrem hoher Verdünnungen: a) Meßmethode und Ergebnisse; b) Vergleich der Niederfrequenzmessungen mit der Theorie von Debye-Onsager. — § 3. Hochfrequenzmessungen: a) Versuchsanordnung und Meßmethode; b) Ergebnisse der Hochfrequenzmessungen; c) Diskussion der Hochfrequenzeffekte und Vergleich mit der Theorie von Debye-Falkenhagen. — § 4. Zusammenfassung.

§ 1. Frühere Meßergebnisse und Vergleich mit der Theorie

a) Hochfrequenzmessungen

1. Im Hinblick auf die Debye-Falkenhagensche Elektrolyttheorie¹⁾ hat H. Gaertner²⁾ unter anderem die Zunahme der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen bei Hochfrequenz gemessen und fand sehr große Leitfähigkeitszunahmen. Es wurde festgestellt, daß bei der Wellenlänge $l = 15,5$ m die Leitfähigkeit einer 0,1-molaren $MgSO_4$ -Lösung in Glycerin um den hohen Betrag von 300% zunimmt. Wenn dem Lösungsmittel 4, 10, 20 und 50% Wasser zugesetzt wurden, betrugen die Leitfähigkeitszunahmen bei derselben Elektrolytkonzentration 274, 140, 59,5 und 1,8%. Den größten Effekt zeigte $Ca_2Fe(CN)_6$, dessen Leitfähigkeit in Glycerin mit 4% Wassergehalt bei der Konzentration 0,05 Mol pro Liter und der Wellenlänge $l = 15,5$ m um 507% zunimmt.

Nach den von B. G. Whitmore³⁾ ausgeführten Messungen ist die Hochfrequenzleitfähigkeit von Elektrolytlösungen (KCl ; $Ca_2Fe(CN)_6$) in Glycerin bei der Wellenlänge 0,75 m kleiner als die des salzfreien Lösungsmittels. Bei einer 1,1% igen $Ca_2Fe(CN)_6$ -Lösung in

1) Eine ausführliche Darstellung der Theorie findet sich in der Monographie von H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig 1932.

2) H. Gaertner, Phys. Ztschr. **32**, S. 919. 1931.

3) B. G. Whitmore, Phys. Ztschr. **34**, S. 649. 1933.

Glyzerin sank die Leitfähigkeit um 7 oder 5%, je nachdem das Lösungsmittel 2,7 oder 1,64% Wasser enthielt. Betrug der Wassergehalt etwa 6%, so nahm die Leitfähigkeitsverringering einen Betrag von 2% an, wenn die Lösung 0,55% KCl oder $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ enthielt¹⁾.

Nach Gaertner²⁾ war bei seinen Messungen „ein Vergleich mit den theoretischen Formeln von Debye und Falkenhagen nicht möglich, da diese nur im Bereich sehr verdünnter Lösungen gelten, während bei den vorliegenden Messungen schon wegen der geringen Ionenbeweglichkeit im zähen Glyzerin im allgemeinen Konzentrationen der Größenordnung von 0,1 molar verwandt werden mußten, wo die Formeln längst ihre Gültigkeit verloren haben.“ Jedoch „konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß es sich trotz der Größe der Effekte im wesentlichen um reine Ioneneffekte im Sinne von Debye und Falkenhagen handelt“.

Die Whitmoreschen Ergebnisse lassen sich jedoch nicht durch die Debye-Falkenhagensche Theorie erklären. Whitmore sucht seine Effekte als Folge einer Ionensättigung zu deuten, indem die Dipole des Lösungsmittels durch die Felder der Ionen fest orientiert sind und von einem äußeren Felde nicht mehr beeinflußt werden.

Die Meßverfahren von Gaertner und Whitmore sind Vergleichsmethoden, bei denen die Leitfähigkeit des zu untersuchenden Elektrolyten verglichen wird mit der Leitfähigkeit von KCl-Lösungen, bei denen man nach der Theorie nur einen sehr kleinen Hochfrequenzeffekt erwartet. Hierbei ist der Galvanometerausschlag eines lose gekoppelten aperiodischen Kreises ein Maß für die Resonanzstromstärke im Schwingungskreis, zu dessen Kondensator das Meßgefäß parallel geschaltet wird. Ersetzt man nun die zu untersuchende Elektrolytlösung durch eine KCl-Lösung, die den gleichen Resonanzausschlag hervorruft, so sind beide Hochfrequenzleitfähigkeiten gleich. Die Differenz der Niederfrequenzleitfähigkeiten ergibt dann die Leit-

1) Nach Abschluß dieser Arbeit wurde von zwei japanischen Arbeiten (Masao Harada, Phys. Ber. 16. S. 684. 1935; Masaji Kubo, Phys. Ber. 16. S. 837. 1935) berichtet, die Absorptionsmessungen an Elektrolytlösungen in Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen behandeln. Sowohl aus den „Physikalischen Berichten“ als auch aus den „Abstracts“ (Beilage zu Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 25. Nr. 530/534. 1934 und 25. Nr. 536/538. 1934) 13. S. 77. Nr. 11. 1934 und 13. S. 83. Nr. 12. 1934 sind Einzelheiten der Methode und Ergebnisse nicht zu ersehen. Da mir die Originalarbeiten (Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 13. S. 1340—1350. Nr. 11. 1934 und 13. S. 1415 bis 1427. Nr. 12. 1934) bisher nicht zugänglich waren, ist eine Diskussion der Arbeiten an dieser Stelle nicht möglich.

2) H. Gaertner, a. a. O., S. 921 u. 926.

fähigkeitszunahme der zu untersuchenden Lösung bei Hochfrequenz, wenn der Effekt der Vergleichslösung zu vernachlässigen ist.

Da nicht unbedingt zu erwarten ist, daß diese Voraussetzung bei Glycerinlösungen mit ihren eigenartigen Hochfrequenzeffekten erfüllt ist, erwies es sich als notwendig, Hochfrequenzmessungen auch an 1—1-wertigen Elektrolyten, insbesondere KCl-Lösungen, nach einer absoluten Methode vorzunehmen. Wie wichtig solche Untersuchungen sind, wurde in einer früheren Notiz¹⁾ gezeigt, nach der z. B. die Leitfähigkeit einer 0,001-molaren KCl-Lösung in Glycerin bei einer Wellenlänge von 23 m um 880% zunimmt. Hierbei wurde die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (λ_{∞}) erheblich überschritten.

Aus den bisherigen Hochfrequenzmessungen allein ist das Verhalten von Glycerinlösungen im Hinblick auf die Debye-Falkenhagen'sche Theorie nicht zu übersehen. Es müssen vielmehr genaue Niederfrequenzmessungen im Gebiete sehr hoher Verdünnungen hinzugenommen werden. Bei Niederfrequenz verlangt die Debye-Onsagersche Theorie viel einfachere Eigenschaften der Elektrolytlösungen. Da die Relaxationskraft nicht beeinflußt wird, wächst die molekulare Leitfähigkeit im Gebiete hoher Verdünnungen linear mit der Wurzel aus der Konzentration. Die Neigung der Grenzgeraden läßt sich nach den Debye-Onsagerschen Formeln aus den Konstanten des Lösungsmittels und des Elektrolyten berechnen. Niederfrequenzmessungen geben uns deshalb vielleicht eher Aufschluß darüber, wie sich Glycerinlösungen überhaupt zur Debye'schen Theorie verhalten.

b) Niederfrequenzmessungen

Die ersten systematischen Niederfrequenzmessungen von Glycerinlösungen stammen von Jones und Schmidt²⁾, Guy und Jones³⁾ und P. B. Davis und Harry C. Jones⁴⁾. Die Genannten maßen die Konzentrationsabhängigkeit der molekularen Leitfähigkeit zahlreicher Salze in Glycerin und Gemischen von Glycerin mit Wasser und mit Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen. Sie stellten fest, daß die gemessenen Leitfähigkeiten in Glycerin viel niedriger sind als in Wasser und Alkoholen und mit steigender Temperatur und wachsender Verdünnung zunehmen. Ein besonderes Interesse

1) J. Hiegemann, *Phys. Ztschr.* **35**, S. 91. 1934.

2) Jones u. Schmidt, *Amer. Chem. Journ.* **42**, S. 37. 1909.

3) Guy u. Jones, *Amer. Chem. Journ.* **46**, S. 139. 1911.

4) P. B. Davis u. Harry C. Jones, *Ztschr. f. phys. Chem.* **81**, S. 68. 1913.

wurde der Zu- bzw. Abnahme der Viskosität des Glycerins durch Zusatz von Elektrolyten gewidmet. Als eine der auffallendsten Erscheinungen werden die hohen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Viskosität hervorgehoben, die bei reinem Glycerin als Lösungsmittel Beträge von über 10% annehmen.

Aus den umfangreichen Versuchsergebnissen mögen nur einige 1—1 wertige Salze herausgegriffen werden. Die lassen sich am einfachsten mit der Theorie vergleichen, da dann die Kenntnis der Be-

weglichkeiten der einzelnen Ionen nicht erforderlich ist und nur der Wert für λ_{∞} , der gegebenenfalls aus den Leitfähigkeiten im Gebiete hoher Verdünnungen extrapoliert werden kann, in die theoretischen Formeln eingeht.

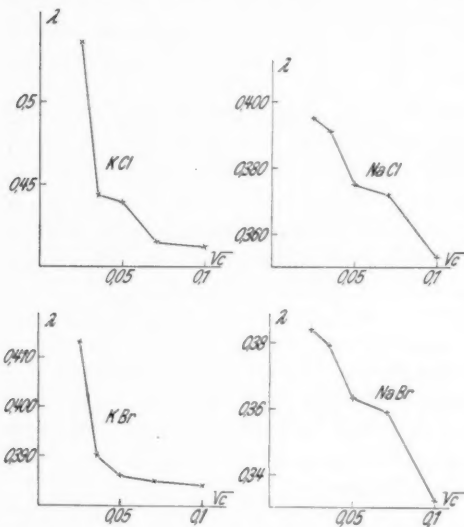


Fig. 1. Verlauf der molekularen Leitfähigkeit einiger 1—1-wertigen Salze in Glycerin in Abhängigkeit von \sqrt{c} nach den Messungen von Guy und Jones

unregelmäßigen Verlauf zeigen. Für eine Geradlinigkeit im Gebiete hoher Verdünnungen ist kein Anzeichen vorhanden. Ein Vergleich mit der Theorie ist daher nicht möglich.

Der Verlauf der nach den Messungen von Schmidt und Jones gezeichneten Kurven (Fig. 2) ist regelmäßiger und scheint bei JK und CoCl_2 im Gebiete höherer Verdünnungen geradlinig zu werden. Jedoch dürfte es auf Grund der vorliegenden Messungen zu gewagt sein, auf λ_{∞} zu extrapolieren.

Ein anderes Bild geben die Messungen von P. B. Davis und Harry C. Jones (Fig. 3). Bei RbBr und RbJ ist deutlich ein linearer Verlauf festzustellen, wie die Theorie es verlangt. Die

Extrapolation auf λ_{∞} liefert $\lambda_{\infty \text{ RbBr}} = 0,51 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ und $\lambda_{\infty \text{ RbJ}} = 0,3776 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$. Es soll nun noch die Neigung der gemessenen

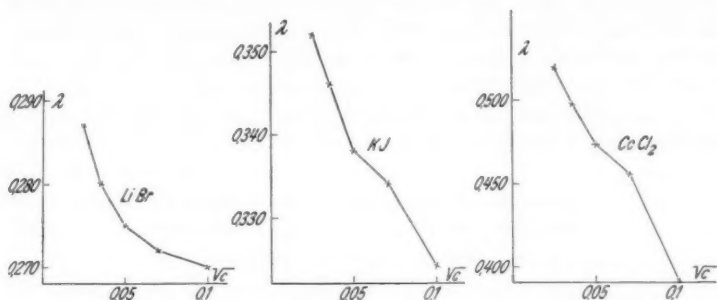


Fig. 2. Verlauf der molekularen Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in Glycerin in Abhängigkeit von \sqrt{c} nach den Messungen von Schmidt und Jones

Leitfähigkeitsgeraden mit der nach der Debye-Onsagerschen Theorie berechneten Neigung verglichen werden.

Geht man von der Konzentration $c = 0,005$ Mol pro Liter über zu unendlicher Verdünnung, so beträgt die Leitfähigkeitszunahme bei RbBr $(\lambda_{\infty} - \lambda_c)_{\text{exp.}} = 0,083 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ und bei RbJ $(\lambda_{\infty} - \lambda_c)_{\text{exp.}} = 0,0146 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$. Setzt man die Konstanten des Lösungsmittels und der Elektrode in die Debye-Onsagerschen Formeln ein, so ergibt sich für die berechneten Leitfähigkeitszunahmen im gleichen Konzentrationsintervall bei RbBr $(\lambda_{\infty} - \lambda_c)_{\text{theor.}} = 0,0078 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ und bei RbJ $(\lambda_{\infty} - \lambda_c)_{\text{theor.}} = 0,0078 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$. Die gemessenen Leitfähigkeiten haben also einen viel steileren Verlauf mit \sqrt{c} als die Theorie es fordert.

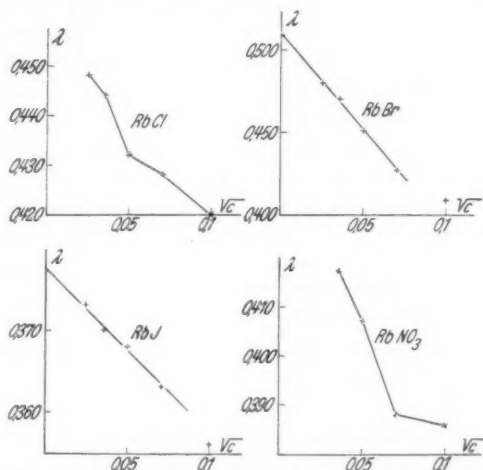


Fig. 3. Verlauf der molekularen Leitfähigkeit einiger 1-1-wertigen Salze in Glycerin in Abhängigkeit von \sqrt{c} nach den Messungen von P. B. Davis und Harry C. Jones

Diesem Ergebnis liegt die Annahme zugrunde, daß es sich bei dem geradlinigen Verlauf der experimentellen Leitfähigkeitskurven um die nach der Theorie zu erwartenden Grenzgeraden handelt. Es ist sehr leicht möglich, daß die experimentellen Leitfähigkeitskurven im Gebiete noch höherer Verdünnungen, in dem bis jetzt keine Messungen ausgeführt wurden, andere Grenzneigungen besitzen. Es erwies sich deshalb als notwendig, die Messungen in das Gebiet extrem hoher Verdünnungen fortzusetzen.

§ 2. Die Niederfrequenzleitfähigkeiten im Gebiete extrem hoher Verdünnungen

a) Meßmethode und Ergebnisse

Zwei Eigenschaften des Glycerins rufen Schwierigkeiten bei jeder Leitfähigkeitsmessung mit diesem Lösungsmittel hervor, einmal der hohe Temperaturkoeffizient von über 10% und dann die starke hygroskopische Wirkung des Glycerins. Selbst ein ganz geringer Wassergehalt bewirkt eine sehr bedeutende Vergrößerung der Leitfähigkeit. Aus den weiter unten aufgeführten Messungen geht hervor, daß sich die Leitfähigkeiten zweier gleichkonzentrierten KCl-Lösungen um 130% unterscheiden, wenn das eine Lösungsmittel wasserfrei und das andere 5% Wasser enthält.

Zur Gewinnung des wasserfreien Lösungsmittels wurde das doppelt destillierte Kahlbaumglycerin, spez. Gew. 1,26, noch einmal im Vakuum destilliert, wobei es etwa 2% Wasser abgab. Seine Leitfähigkeit bei 25° C sank dann von $8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf $1,44 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Herstellung der Glycerin-Wassergemische erfolgte auf der Analysenwaage. Zur Vermeidung einer unkontrollierbaren Wasseraufnahme wurden Vorrat- und Meßgefäße gut verkorkt.

Die Temperatur des elektrisch geheizten Ölthermostaten blieb auf 0,01° C konstant.

Wegen der großen Zähigkeit des wasserfreien Lösungsmittels und der dadurch bedingten geringen Ionenbeweglichkeit war die Kohlrauschsche Brückenmethode bei KCl nur bis zu einer Konzentration von $1,2 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter anwendbar. Bei dieser Konzentration hat das KCl eine Leitfähigkeit von $4,22 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Im Gebiete noch höherer Verdünnungen wurde eine Gleichstrommethode benutzt, bei der die Leitfähigkeit durch Messung von Strom und Spannung bestimmt wird. Die Polarisierung konnte durch Anwendung großer Elektroden (Durchmesser 5 cm) und kleiner Stromdichten (maximal $1 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm²) weitgehend eingeschränkt werden. Außerdem gestatteten die hohen Widerstände 300–600 Volt an das Meßgefäß zu legen, so daß neben diesen hohen Spannungen

die Polarisationsspannung zu vernachlässigen war. Bei den wasserhaltigen KCl-Lösungen kam nur die Brückenmethode zur Anwendung.

Zur Herstellung der Lösungen wurde nur geglähtes, also wasserfreies KCl benutzt. Das MgSO_4 dagegen löst sich im kristallwasserfreien Zustand nur sehr schwer in Glycerin und enthielt immer 7 Moleküle Kristallwasser. Der Wassergehalt einer 0,1-molaren MgSO_4 -Lösung ist dann um 1,26% größer als der des Lösungsmittels. Bei der Konzentration 0,001 Mol pro Liter ist der zusätzliche Wassergehalt praktisch zu vernachlässigen. Zur Erzielung einer groben Meßgenauigkeit wurden die Verdünnungen nur so weit fortgesetzt, bis der auf die Anwesenheit des Elektrolyten zurückzuführende Leitfähigkeitsanteil ungefähr so groß war wie der des Lösungsmittels.

Fig. 4 zeigt eine maßstäbliche Zeichnung der bei der Brücken- und Gleichstrommethode benutzten Gefäße.

Die bei verschiedenen Konzentrationen an KCl-Lösungen gemessenen Leitfähigkeiten gehen aus Tab. 1 hervor. Bei diesen Zahlen ist die Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel bereits subtrahiert.

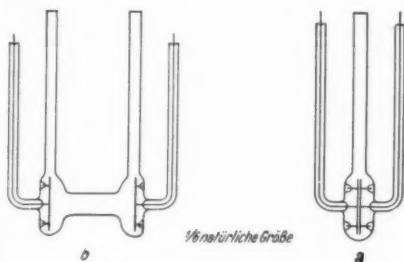


Fig. 4. Meßgefäße
a) für Brücken-, b) für Gleichstrommessungen

Tabelle 1

Die molekulare Leitfähigkeit von KCl-Lösungen in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen in Abhängigkeit von der Konzentration. $t = 25^\circ \text{C}$

$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$8,72 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	} Wasserfreies Glycerin
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	0,329	0,338	0,344	0,352	
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$4,93 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$8,68 \cdot 10^{-5}$	$3,44 \cdot 10^{-5}$	} Wasserfreies Glycerin
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	0,356	0,3602	0,3607	0,362	
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$1,406 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{-4}$	$1,933 \cdot 10^{-4}$	} Wassergehalt 5 Gew.-%
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	0,799	0,804	0,810	0,816	
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$4,775 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$1,132 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-4}$	} Wassergehalt 10 Gew.-%
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	1,718	1,735	1,748	1,756	
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,068 \cdot 10^{-3}$	$4,605 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	} Wassergehalt 20 Gew.-%
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	5,251	5,32	5,445	5,525	

Trägt man die gefundenen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von \sqrt{c} auf, so ergibt sich Fig. 5.

Tabelle 2

Die molekulare Leitfähigkeit von KCl bei unendlicher Verdünnung in Glycerin mit verschiedenem Wassergehalt. $t = 25^\circ \text{C}$

Wassergehalt (Gew.-%)	0	5	10	20
$\lambda_\infty (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	0,365	0,824	1,78	5,665

Man sieht, daß λ linear mit \sqrt{c} wächst, so daß eine Berechnung von λ_∞ als möglich erscheint. KCl verhält sich also auch in Glycerin

und Glycerin-Wassergemischen wie ein starker Elektrolyt. Die Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der geraden Linie sind sehr gering, so daß λ_∞ durch graphische Extrapolation bestimmt werden kann. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Im wasserfreien Glycerin besitzt das MgSO_4 noch bedeutend kleinere Leitfähigkeiten als das KCl. Es fand daher für das wasserfreie Glycerin die Gleichstrom- und für die wasserhaltigen Lösungsmittel die Kohlrauschsche Methode Anwendung. Die Meßergebnisse gehen aus Tab. 3 hervor.

In Fig. 6 sind die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von \sqrt{c} aufgetragen. Wie die Kurven zeigen, besteht bei MgSO_4 keine Linearität zwischen λ und \sqrt{c} . Die Kurven haben vielmehr selbst bei diesen großen Verdünnungen die Tendenz, mit zunehmender Verdünnung schneller zu steigen. Eine graphische Extrapolation auf λ_∞ ist deshalb nicht möglich.

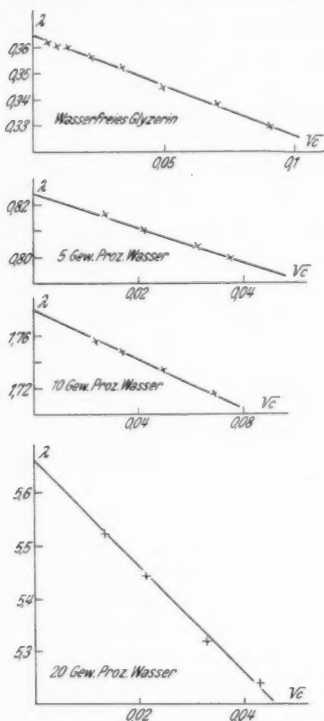


Fig. 5. Die molekulare Leitfähigkeit von KCl in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen in Abhängigkeit von \sqrt{c} . $t = 25^\circ \text{C}$

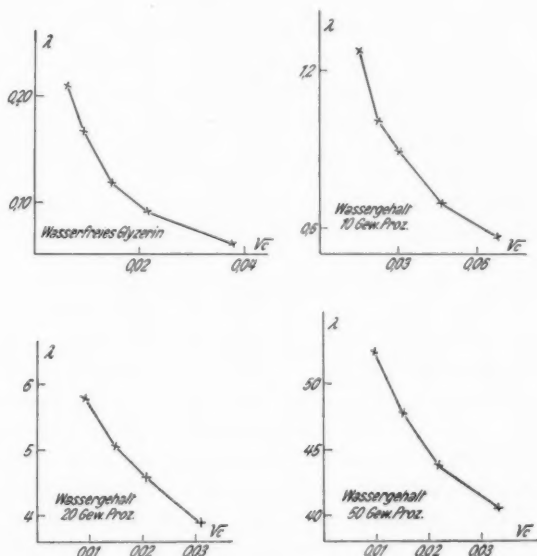
b) Vergleich der Niederfrequenzmessungen mit der Theorie von Debye-Onsager

Da sich die Gültigkeit der Theorie auf verdünnte Lösungen erstreckt, werden auch nur solche zum Vergleich herangezogen. Von

Tabelle 3

Die molekulare Leitfähigkeit von MgSO_4 in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen bei verschiedenen Konzentrationen. $t = 25^\circ \text{C}$

Wasserfreies Glycerin					
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$1,432 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$2,135 \cdot 10^{-4}$	$9,23 \cdot 10^{-5}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	0,0625	0,0946	0,1262	0,1740	0,218
Wassergehalt 10 Gew.-%					
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$2,168 \cdot 10^{-3}$	$9,07 \cdot 10^{-4}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$	$2,372 \cdot 10^{-4}$
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	0,565	0,698	0,893	1,043	1,272
Wassergehalt 20 Gew.-%					
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$1,000 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$9,65 \cdot 10^{-5}$	
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	3,902	4,58	5,06	5,77	
Wassergehalt 50 Gew.-%					
$c \text{ (Mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$1,121 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$2,327 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-5}$	
$\lambda_c \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	40,5	43,8	46,8	52,4	

Fig. 6. Die molekulare Leitfähigkeit von MgSO_4 in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen in Abhängigkeit von \sqrt{c} . $t = 25^\circ \text{C}$

den Messungen wählt man zweckmäßig zunächst nur diejenigen im wasserfreien Glycerin, da von diesem die innere Reibung und die Dielektrizitätskonstante bekannt sind. Die Ergebnisse mit wasserhaltigen Lösungsmitteln werden weiter unten in Verbindung mit den Hochfrequenzmessungen diskutiert.

Aus Fig. 5, die die experimentell bestimmte Grenzneigung der Leitfähigkeit des KCl in wasserfreiem Glycerin enthält, sieht man, daß λ von $\lambda_{\infty} = 0,365 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ auf $\lambda_c = 0,353 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ sinkt, wenn man von unendlicher Verdünnung zur Konzentration $c = 0,001 \text{ Mol pro Liter}$ übergeht. Die Differenz $\lambda_{\infty} - \lambda_c$ beträgt also $0,012 \Omega^{-1} \text{cm}^2$. Setzt man anderseits in den Debye-Önsagerschen Formeln die Konstanten des Elektrolyten und des Lösungsmittels ein, so ergibt sich im gleichen Konzentrationsintervall für die Differenz $\lambda_{\infty} - \lambda_c$ der Betrag $0,0066 \Omega^{-1} \text{cm}^2$. Die gemessene Grenzsteigung ist also fast doppelt so groß wie die nach der Theorie zu erwartende Grenzsteigung. Dieses Ergebnis erinnert an die im Abschnitt 1b aufgeführten Messungen von P. B. Davis und Harry C. Jones, nach denen der Anstieg der experimentellen Grenzgeraden auch viel größer war, als die Theorie es fordert.

§ 3. Hochfrequenzmessungen

a) Versuchsanordnung und Meßmethode

Die Hochfrequenzleitfähigkeiten wurden mit Hilfe des Elektrolytthermometers¹⁾ nach der Methode von J. Malsch²⁾ bestimmt, indem die im Elektrolytwiderstand in einer bestimmten Zeit entwickelte Joulesche Wärme thermometrisch gemessen wurde. Beobachtet man außerdem noch mit Hilfe des Einfadenelektrometers die Spannung an den Elektroden, so läßt sich in einfacher Weise die Leitfähigkeit berechnen.

Bei einem Elektrodendurchmesser von etwa 2 cm und einem Abstand von etwa 1 cm betrug die Widerstandskapazität des Gefäßes $0,297 \text{ cm}^{-1}$. Die Lösungen wurden mit Hilfe einer Saugpumpe durch die Gefäßkapillare eingefüllt.

Das Elektrolytthermometer befand sich in einem kleinen Thermostaten. Da die durch die Absorptionsmessungen hervorgerufene Temperaturerhöhung nur $0,2\text{--}0,3^\circ \text{C}$ betrug und der Anfangspunkt der Temperaturzählung, 25°C , wegen des hohen Temperaturkoeffizienten des Glycerins bei keiner Messung verschoben werden durfte, mußte für eine peinlich genaue Temperaturkonstanz gesorgt werden. Gleichzeitig mußten die Ausmaße des Thermostaten sehr klein bleiben, damit die Verbindungen zwischen Gefäßelektroden und Elektrometerklemmen sehr kurz gehalten werden können.

1) F. Harms, Ann. d. Phys. [4] 5. S. 565. 1901; J. Malsch, Phys. Ztschr. 33. S. 19. 1932; Ann. d. Phys. [5] 12. S. 865. 1932; H. Falkenhagen, Elektrolyte, S. 228, Leipzig 1932; A. Deubner, Phys. Ztschr. 33. S. 223. 1932.

2) Eine genaue Beschreibung der Methode mit zahlreichen Meßbeispielen findet sich bei J. Malsch, Ann. d. Phys. [5] 12, S. 865. 1932.

Aus diesen Gründen wurde für die Messungen ein besonderer Thermostat von äußerst hoher Temperaturkonstanz entwickelt. Der Thermostat (vgl. Fig. 7) bestand aus einem Glaszylinder mit doppelten Wänden Z_i und Z_a , die an den Enden miteinander verschmolzen waren. In dem Raum zwischen den beiden Zylinderwänden war schraubenförmig ein Heizdraht H aus Platin gewunden, dessen Enden durch Einschmelzungen E_1 und E_2 nach außen geführt wurden. Der Raum war ausgefüllt mit Toluol. In dem einen Schenkel eines U-förmig gebogenen Glasrohres, das an dem äußeren Zylinder an-

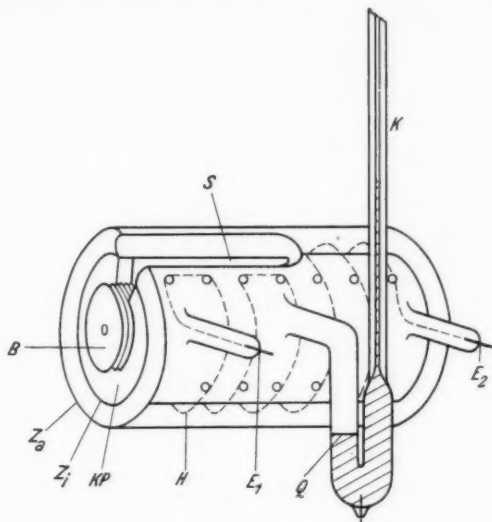


Fig. 7. Miniaturthermostat

geschmolzen war, grenzte das Toluol an eine Schicht Quecksilber Q , das in dem Kapillarfortsatz K des anderen Schenkels hochsteigen konnte. Der Heizstrom wurde in der üblichen Weise mit Hilfe eines Relais gesteuert. Zum Einführen des Elektrolytthermometers in den Thermostaten wurde oben, vom Rande bis zur Mitte hin, ein Schlitz S ausgeschmolzen, der nach dem Einsetzen des Elektrolytthermometers mit Watte ausgefüllt wurde. In dieser Hälfte des Thermostaten war der Heizdraht hin- und hergewunden. Als Seitenflächen des Zylinders sind Kautschukplatten KP eingekittet, die in der Mitte durchbohrte Bernsteinisolatoren B zur Aufnahme der Elektrodenstifte tragen. Die eingefüllte Toluolmenge betrug etwa 100 cm^3 . Der Verschiebung des Quecksilbermeniskus um 5 cm ent-

spricht eine Temperaturänderung von $0,1^{\circ}\text{C}$. Infolge der geringen Wärmekapazität des Heizdrahtes (1,5 m Länge, 0,1 mm Durchmesser) waren die Schwankungen des Meniskus beim Ein- und Ausschalten des Heizstromes mit bloßem Auge nicht wahrzunehmen. Die Temperaturänderung im Thermostaten betrug innerhalb mehrerer Stunden weniger als $0,001^{\circ}\text{C}$.

Die zu den Messungen erforderlichen Spannungen lagen zwischen 4 Volt und 300 Volt und wurden mit einem Einfadenelektrometer bestimmt. Fadenspannung und Schneidenstellung ließen sich so

regulieren, daß die Spannungen mit größerer Genauigkeit als 1‰ angezeigt wurden. Die Eichung erfolgte mit Gleichspannung.

Als Hochfrequenzsender wurde ein Gegentaktsender (vgl. Fig. 8) (zwei Telefunken RE 604) mit kapazitiver Rückkopplung benutzt. Die Wellenlängen, die mit einem Resonanzwellenmesser mit aperiodischem Detektorkreis genauer als 1‰ bestimmt wurden, wurden auf 22,8 m, 45,6 m und 91,3 m eingestellt. Der Schwingungskreis des Senders erregte einen zweiten stark verstimmt

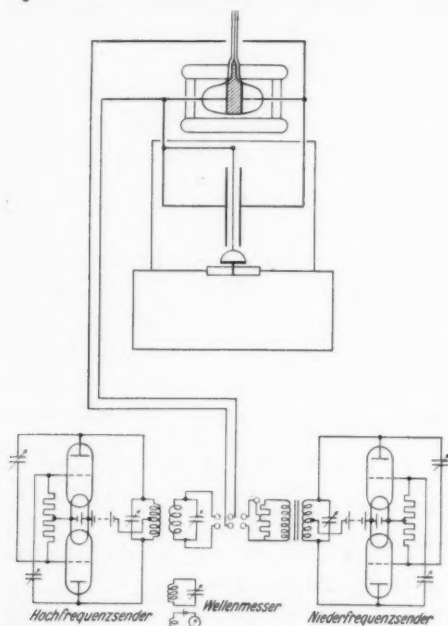


Fig. 8. Meßanordnung

seinem Drehkondensator lag das Meßgefäß. Die Verbindung erfolgte mit verdrahteter Litze. Da der zweite Kreis auf einem unteren flachen Teil der Resonanzkurve arbeitete, konnte die Spannungsamplitude durch Betätigung des Drehkondensators auf die gewünschte Höhe gebracht werden.

Der Niederfrequenzsender war mit denselben Röhren nach der gleichen Schaltung ausgeführt wie der Hochfrequenzsender. Als Selbstinduktion für den Schwingungskreis diente die Primärseite eines Eisentransformators mit Mittenanzapfung. Als Zeitgeber diente ein Sekundenpendel.

Liegt an den Elektroden des Elektrolytgefäßes eine bestimmte Spannung, so ist die Erwärmung einer Lösung auf verschiedene Ursachen zurückzuführen, und zwar:

1. auf die elektrolytische Leitfähigkeit,
2. auf die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels,
3. auf die Leitfähigkeit des Gefäßmantels.

Der Vorzug der Methode besteht nun darin, daß man die Hochfrequenzleitfähigkeit des Lösungsmittels, der Lösung und des Elektrolytthermometers je für sich absolut bestimmen kann. Der auf die Anwesenheit des Elektrolyten zurückzuführende Leitfähigkeitsanteil läßt sich dann durch Differenzbildung ermitteln.

Bei Temperaturerhöhungen von $0,3^{\circ}\text{C}$, die durch die Absorptionsmessungen bedingt sind, treten besonders bei wasserfreiem Glycerin schon wesentliche Leitfähigkeitsunterschiede auf. Aus diesem Grunde wurde jedesmal mit dem zeitlichen Mittelwert der Niederfrequenzleitfähigkeit gerechnet. Er wurde in der Weise ermittelt, daß die Leitfähigkeit bei fallendem Meniskus mit der Brücke gemessen und

in Abhängigkeit von der Steighöhe aufgetragen wurde. Die zur Zeit $t/2$ gehörige Leitfähigkeit kann dann leicht abgelesen werden, wenn bei den Erwärmungen die Stellung des Meniskus zur Zeit $t/2$ notiert wird. Fig. 9 zeigt eine solche Messung, bei der der zeitliche Mittelwert der Leitfähigkeit zu $\kappa = 6,695 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bestimmt wurde.

Da vor Beginn jeder Messung nicht so lange gewartet wurde, bis die Temperatur des Elektrolytthermometers völlig auf die des Thermostaten gesunken war¹⁾ und die gesamte Erwärmung etwa $0,3^{\circ}\text{C}$ betrug, gelten die angegebenen Leitfähigkeiten für eine Temperatur von $25,2^{\circ}\text{C}$. Da sich die Dispersion der Leitfähigkeit, und diese zu messen war das Hauptziel der Arbeit, nur wenig mit der

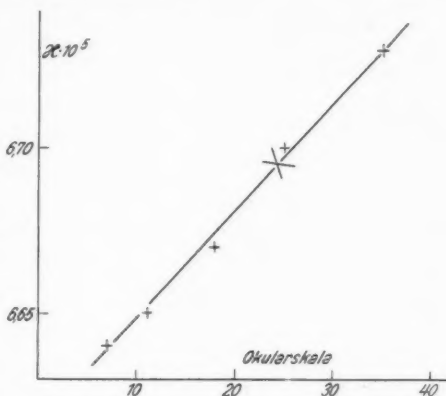


Fig. 9. Die Interpolation auf den zeitlichen Mittelwert der Niederfrequenzleitfähigkeit

1) Vgl. J. Malsch, a. a. O. S. 873. Tab. 1.

Temperatur ändert, stimmen die gefundenen Werte innerhalb der angegebenen Genauigkeit mit denen bei 25° C überein.

Die Genauigkeit einer Leitfähigkeitsmessung mit Hilfe des Elektrolytthermometers betrug 0,5 ‰.

b) Ergebnisse der Hochfrequenzmessungen

Der Einfluß der Glasverluste im Meßgefäß ist bereits von J. Malsch¹⁾ eingehend untersucht worden. Sie wurden in derselben Weise bestimmt und sind viel kleiner als die der absorbierenden Flüssigkeiten. Den Glaseffekten entsprechen Leitfähigkeiten von der Größenordnung $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Messung in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergab folgende Werte:

Wellenlänge (m)	26,15	40,4	67,0
$\kappa (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$10,43 \cdot 10^{-8}$	$7,10 \cdot 10^{-8}$	$5,19 \cdot 10^{-8}$

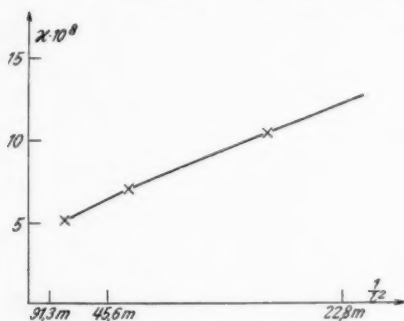


Fig. 10. Die Hochfrequenzleitfähigkeit des Elektrolytthermometers in Abhängig-

keit von $\frac{1}{l^2} \cdot t = 25^\circ$

Trägt man die gefundenen Werte in Abhängigkeit von $1/l^2$ (l = Wellenlänge) auf, so ergibt sich Fig. 10. Aus Fig. 10 können die Glasverluste für eine beliebige Frequenz leicht entnommen werden.

Das Glycerin zeigt als Dipolflüssigkeit in hochfrequenten Feldern anomale Absorption, die sich bei den in dieser Arbeit benutzten Wellenlängen störend bemerkbar machte. Im ungünstigsten Falle (0,001 Mol pro Liter

MgSO₄ in wasserfreiem Glycerin) war die anomale Leitfähigkeit des Lösungsmittels 17 mal so groß wie die Hochfrequenzleitfähigkeit des Elektrolyten. Die Hochfrequenzeffekte der verschiedenen Lösungsmittel gehen aus Fig. 11 hervor. Aus Fig. 11 sieht man, daß auch für Glycerin die Beziehung $\kappa = C \cdot \frac{1}{l^2}$, die nach Debye's Theorie zu erwarten ist²⁾, im Wellenlängenbereich von 23 m bis unendlich trotz der sehr starken Assoziation mit außerordentlich großer Genauigkeit erfüllt ist. Fig. 10 liefert uns für jede Wellenlänge die zugehörige Hochfrequenzleitfähigkeit. Berechnet man

1) J. Malsch, a. a. O. S. 876.

2) J. Malsch, a. a. O. S. 881.

aus den Zahlenwerten der einzelnen Messungen die Konstante C , so ergibt sich Tab. 4. In ihr sind auch die Niederfrequenzfähigkeiten der Lösungsmittel, die zum Teil mit der Wheatstoneschen Brücke und zum Teil durch Kondensatorentladung bestimmt wurden, eingetragen. Nachdem die Hochfrequenzeffekte des Lösungsmittels und des Glases nun bekannt sind, kann der auf den Elektrolyten entfallende Anteil der Hochfrequenzleitfähigkeit aus der Messung der Gesamtabsorption ermittelt werden. Dann wird die Differenz der elektrolytischen Hoch- und Niederfrequenzleitfähigkeit gebildet und in Prozent der Niederfrequenzleitfähigkeit angegeben. Bei der Messung der gesamten Hochfrequenzleitfähigkeit ist ein Fehler von 0,5 % möglich, der auch in Prozent der Niederfrequenzleitfähigkeit umgerechnet wird. Da bei den einzelnen Messungen das Verhältnis von gesamter Hochfrequenzleitfähigkeit zur Niederfrequenzleitfähigkeit des Elektrolyten stets ein anderes war, sind auch die Genauigkeitsangaben im Endergebnis sehr verschieden. Außerdem war in einigen Fällen die Niederfrequenzleitfähigkeit zu klein, um mit der Brücke gemessen zu werden. Sie wurde dann

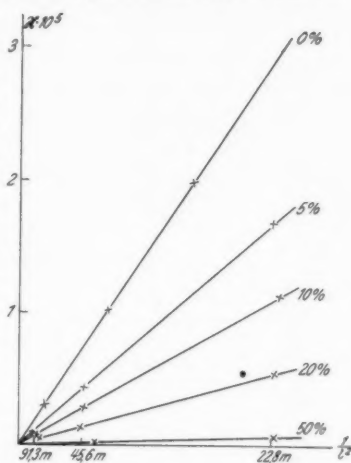


Fig. 11. Die Hochfrequenzleitfähigkeiten von Glycerin und Glycerin-Wassergemischen in Abhängigkeit von $\frac{1}{l^2}$. Der Wassergehalt ist in Gewichtsprozent angegeben. $t = 25^\circ \text{C}$.

Tabelle 4
Hoch- und Niederfrequenzleitfähigkeiten von Glycerin und Glycerin-Wassergemischen in Abhängigkeit von der Wellenlänge l (m)

Wassergehalt (Gew.-%)	$\kappa_N (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\kappa_H (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
0	$1,44 \cdot 10^{-8}$	$1,508 \cdot \frac{1}{l^2} \cdot 10^{-8}$
5	$4,25 \cdot 10^{-8}$	$8,67 \cdot \frac{1}{l^2} \cdot 10^{-8}$
10	$7,82 \cdot 10^{-8}$	$5,60 \cdot \frac{1}{l^2} \cdot 10^{-8}$
20	$2,36 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot \frac{1}{l^2} \cdot 10^{-8}$
50	$9,47 \cdot 10^{-7}$	$3,15 \cdot \frac{1}{l^2} \cdot 10^{-4}$

genau so bestimmt wie die Hochfrequenzleitfähigkeit durch Vergleich mit einer Lösung von passender Niederfrequenzleitfähigkeit. Hierbei verdoppelt sich der Fehler. Die elektrolytischen Hochfrequenzeffekte sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

In der ersten Spalte findet man die Salzkonzentration in Mol pro Liter. Die zweite Spalte enthält den Wassergehalt des Lösungsmittels in Gewichts-Prozent. In der dritten Spalte ist die molekulare Leitfähigkeit des Elektrolyten in $\Omega^{-1} \text{ cm}^2$ angegeben. In der vierten

Tabelle 5

Die Zunahme der Leitfähigkeit von KCl in Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen bei Hochfrequenz. $t = 25^\circ \text{ C}$.

Konzentration (Mol pro Lit.)	Wassergehalt (Gew.-%)	$\lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	Wellenlänge (m)	$\Delta \lambda (\%)$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ (Rel.-%)
0,1	0	0,2856	22,72	12 \pm 1	100
0,1	0	0,2856	45,62	8,9 \pm 0,7	74
0,1	0	0,2856	91,57	4,4 \pm 0,6	37
0,01	0	0,312	22,86	28 \pm 11	100
0,01	0	0,312	45,68	15 \pm 3,5	54
0,01	0	0,312	91,57	4,7 \pm 1,6	17
0,001	0	0,356	22,84	880 \pm 90	100
0,001	0	0,356	45,20	187 \pm 24	21
0,001	0	0,356	91,01	38 \pm 7	4,3
0,1	5	0,6691	22,79	6,4 \pm 0,7	100
0,1	5	0,6691	45,49	3,1 \pm 0,6	48
0,1	5	0,6691	91,46	1,2 \pm 0,5	19
0,01	5	0,7330	22,89	8 \pm 1	100
0,01	5	0,7330	45,46	3,4 \pm 0,8	42
0,01	5	0,7330	91,34	2,5 \pm 0,6	31
0,001	5	0,807	22,89	15 \pm 22	—
0,001	5	0,807	45,62	9 \pm 6	—
0,001	5	0,807	91,30	2,7 \pm 2,5	—
0,1	10	1,492	22,69	6,1 \pm 0,6	100
0,1	10	1,492	45,58	2,1 \pm 0,5	34
0,1	10	1,492	91,35	1,2 \pm 0,5	20
0,01	10	1,658	22,79	6,7 \pm 0,9	100
0,01	10	1,658	45,55	2,2 \pm 0,6	33
0,01	10	1,658	91,30	1,7 \pm 0,5	25
0,001	10	1,77	22,72	22 \pm 8	—
0,001	10	1,77	45,58	1 \pm 3	—
0,001	10	1,77	91,18	0,2 \pm 1,5	—
0,1	20	4,676	22,84	5,6 \pm 0,5	100
0,1	20	4,676	45,64	2,4 \pm 0,5	43
0,1	20	4,676	91,40	2,4 \pm 0,5	43
0,01	20	5,094	22,82	5,7 \pm 0,6	100
0,01	20	5,094	45,58	2,5 \pm 0,5	44
0,01	20	5,094	91,34	1,4 \pm 0,5	25
0,001	20	5,354	22,79	1,4 \pm 1	—
0,001	20	5,354	45,58	0,1 \pm 0,7	—
0,001	20	5,354	91,30	-0,2 \pm 0,6	—

Tabelle 6

Die Zunahme der Leitfähigkeit von MgSO_4 in Glycerin und Glycerin-Wasser-
gemischen bei Hochfrequenz. $t = 25^\circ \text{C}$

Kon- zentration (Mol pro Lit.)	Wasser- gehalt (Gew.-%)	$\lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	Wellenlänge (m)	$\Delta\lambda (\%)$	$\Delta\lambda$ (Rel.-%)
0,1	0	0,02447	22,76	237 \pm 8	100
0,1	0	0,02447	45,68	229 \pm 3	96,5
0,1	0	0,02447	91,30	185 \pm 2	78
0,01	0	0,0310	22,89	300 \pm 100	100
0,01	0	0,0310	45,58	260 \pm 30	87
0,01	0	0,0310	91,30	163 \pm 9	54
0,001	0	0,0695	22,70	2400 \pm 500	100
0,001	0	0,0695	45,52	600 \pm 100	25
0,001	0	0,0695	91,30	150 \pm 30	6,2
0,0914	5	0,0844	22,86	228 \pm 3	100
0,0914	5	0,0844	45,68	162 \pm 2	71
0,0914	5	0,0844	91,35	110 \pm 1,2	48
0,01	5	0,1447	22,86	163 \pm 15	100
0,01	5	0,1447	45,71	133 \pm 5,4	81
0,01	5	0,1447	91,24	95 \pm 3	58
0,001	5	0,304	22,82	134 \pm 58	100
0,001	5	0,304	45,64	57 \pm 16	42
0,001	5	0,304	91,30	37 \pm 5	28
0,1	10	0,2600	22,89	129 \pm 1,4	100
0,1	10	0,2600	45,52	77,5 \pm 1	60
0,1	10	0,2600	91,12	38,5 \pm 0,7	30
0,01	10	0,455	22,79	114 \pm 5	100
0,01	10	0,455	45,49	73,4 \pm 2,3	64
0,01	10	0,455	91,18	38,7 \pm 1,6	34
0,001	10	0,885	22,74	137 \pm 15	100
0,001	10	0,885	45,64	33 \pm 5	24
0,001	10	0,885	91,30	19 \pm 2	14
0,1	20	1,328	22,79	36,1 \pm 0,7	100
0,1	20	1,328	45,61	14,6 \pm 0,6	40
0,1	20	1,328	91,40	6 \pm 0,5	17
0,01	20	2,218	23,08	37,6 \pm 0,8	100
0,01	20	2,218	45,58	19,3 \pm 0,6	51
0,01	20	2,218	91,30	9,6 \pm 0,6	25
0,001	20	3,92	22,79	16 \pm 3	100
0,001	20	3,92	45,58	11 \pm 2	69
0,001	20	3,92	91,30	9 \pm 1,3	56
0,1	50	16,78	22,82	4,4 \pm 0,5	100
0,1	50	16,78	45,58	1,2 \pm 0,5	27
0,1	50	16,78	91,30	0,2 \pm 0,5	4,5
0,01	50	26,69	22,84	9,6 \pm 0,6	100
0,01	50	26,69	45,58	5 \pm 0,5	52
0,01	50	26,69	91,35	2,8 \pm 0,5	29
0,001	50	41,25	22,79	10,2 \pm 0,6	100
0,001	50	41,25	45,61	4,8 \pm 0,6	47
0,001	50	41,25	91,24	2,6 \pm 0,5	25

Spalte ist die Wellenlänge (m) eingetragen. In der fünften Spalte steht der Leitfähigkeitszuwachs bei Hochfrequenz in Prozent der Niederfrequenzleitfähigkeit. Die sechste Spalte gibt den relativen Leitfähigkeitszuwachs in Prozent bezogen auf die Leitfähigkeitszunahme bei der kürzesten Wellenlänge an.

e) Diskussion der Hochfrequenzeffekte und Vergleich mit der Theorie von Debye-Falkenhagen

Das KCl wurde bisher bei relativen Messungen als Bezugselektrolyt mit einem gegenüber mehrwertigen Salzen zu vernachlässigenden Dispersionseffekt verwandt. Es zeigt aber in wasserfreiem Glycerin bei der Konzentration 0,001 Mol pro Liter einen so großen Effekt, wie er anderswo noch an keinem Elektrolyten gemessen wurde. Auch bei den übrigen Ergebnissen bei KCl sind im Vergleich zu den entsprechenden Effekten des $MgSO_4$ beachtliche Leitfähigkeitszunahmen festzustellen. Es ergibt sich also, daß relative Angaben über die Größe der Dispersion nicht unerhebliche Differenzen gegenüber den absoluten Werten aufweisen können. Es ist sogar leicht erklärlich, daß bei relativen Messungen eine Lösung fälschlicherweise eine Leitfähigkeitsverringering zeigen kann, wenn die Konzentration der Vergleichslösung so gewählt ist, daß diese einen hohen Effekt gibt.

Die größten bisher gemessenen Leitfähigkeitszunahmen zeigt das $MgSO_4$ in reinem Glycerin im Gebiete hoher Verdünnungen. Bei der Konzentration 0,001 Mol pro Liter steigt die Leitfähigkeit bei der Wellenlänge 22,7 m auf den 25fachen und bei der Wellenlänge 45,5 m auf den 7fachen Betrag. Dann folgen Effekte von derselben Größe, wie sie H. Gaertner gemessen hat. Sie werden aber in wasserfreiem Glycerin und höherer Verdünnung schon bei bedeutend längeren Wellen erreicht. So zeigt $MgSO_4$ (0,01 Mol pro Liter in wasserfreiem Glycerin) bei der Wellenlänge $l = 22,9$ m 300% und bei $l = 45,6$ m 260% Leitfähigkeitszunahme, während Gaertner bei der Wellenlänge 15,5 m an einer 0,1-molaren Lösung 300 und 270% fand, je nachdem das Lösungsmittel wasserfrei war, oder 4% Wasser enthielt.

Mit steigendem Wassergehalt werden die Effekte bald kleiner und bleiben schließlich bei einem Wasserezusatz von 50% unter 10%. Die von Gaertner bei einem Wassergehalt von 4% an einer 0,1-molaren Lösung gemessenen Werte weichen nur wenig von den Werten in Tab. 6, bei denen der Wassergehalt 5% und die Konzentration 0,0914 Mol pro Liter betrug, ab.

In Fig. 12 sind die in dieser Arbeit ermittelten absoluten Effekte mit den von Gaertner gemessenen relativen Werten in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Berücksichtigt man, daß die hygroscopische Wirkung des Glyzerins leicht Anlaß zu Verunreinigungen geben kann, so ist die Übereinstimmung als befriedigend zu betrachten. Außerdem sind die relativen Werte Gaertners nicht auf absolute umgerechnet. Ein Vergleich von Tabelle 5 und 6 überzeugt jedoch davon, daß die entsprechenden Korrekturen die Fehlergrenze kaum überschreiten.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse bei KCl, für das genaue Werte für λ_∞ vorliegen, mit der Theorie von Debye-Falkenhagen soll an Hand der Tab. 7 durchgeführt werden. Unter wasserfreiem Glyzerin stehen in der ersten Spalte die gemessenen Effekte, die der Tab. 5 entnommen sind, in Prozent, und zwar absolut und relativ. Da bei der hohen Konzentration von 0,1 Mol pro Liter die Voraussetzungen für die Theorie nicht erfüllt sind, wurde hierbei auf die Angabe der relativen Effekte verzichtet. Dasselbe gilt für die dritte Spalte. In der zweiten Spalte findet man die Differenz $\lambda_\infty - \lambda_c$, also die nach der Theorie höchstmögliche Leitfähigkeitszunahme bei der Konzentration c in Prozent von λ_c . Die Werte wurden nach Tab. 2 und 5 berechnet. Die dritte Spalte gibt die nach den Debye-Falkenhagenschen Formeln zu erwartende Leitfähigkeitserhöhung an. Sie wurde in der Weise berechnet, daß in den Debye-Falkenhagenschen Formeln die Konstanten des Lösungsmittels und des Elektrolyten eingesetzt wurden. Für die Spalten unter den wasserhaltigen Lösungsmitteln gilt das gleiche wie bei wasserfreiem Glyzerin. Theoretische Effekte wurden hier bei nicht berechnet, da keine Angaben über die Dielektrizitätskonstanten vorliegen.

Gaertner sucht seine Effekte im Sinne der Debye-Falkenhagenschen Theorie zu deuten. Eine Zunahme der Leitfähigkeit um 270% blieb in zulässigen Grenzen gegenüber dem bei Gaertner

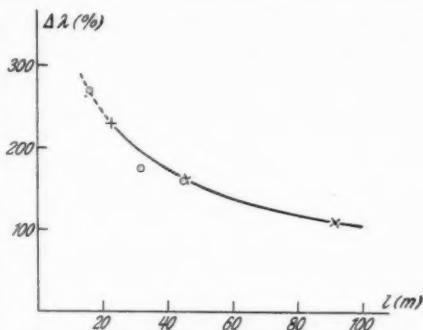


Fig. 12. Vergleich der am MgSO_4 in Glyzerin mit 5 Gewichts-Prozent Wasser bei $t = 25^\circ \text{C}$ gefundenen Effekte (x) mit den Ergebnissen von H. Gaertner (\odot), bei denen der Wassergehalt 4% und die Temperatur 23°C betrug

höchstmöglichen Wert 350–400^o/. In dieser Arbeit liegen die größten Effekte aber gerade im Gebiete verdünnter Lösungen, bei denen die Differenz $\lambda_{\infty} - \lambda_c$ klein ist. Tab. 7 zeigt, daß die experimentellen Ergebnisse bei den Konzentrationen 0,1 und 0,01 Mol pro Liter mit Ausnahme des wasserfreien Glycerins als Lösungsmittel theoretisch möglich sind. Dagegen erreicht der Effekt bei der Konzentration 0,001 Mol pro Liter und dem Wassergehalt 0,5 und 10^o/ so erhebliche Beträge, daß λ_{∞} weit überschritten wird. Besonders auffällig ist diese Erscheinung bei 0,001 Mol pro Liter in wasserfreiem Glycerin, wobei die Effekte 880, 187 und 38^o/ betragen und der Zuwachs bis λ_{∞} nur 4^o/ erreicht. Dieses Ergebnis ist von größter Wichtigkeit. Es wurde also auf experimentellem Wege gewonnen unter der einzigen theoretischen Voraussetzung, daß auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen im Konzentrationsbereich von $8,27 \cdot 10^{-3}$ bis $3,44 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter die Extrapolation auf λ_{∞} zu dem richtigen Werte führt.

Tabelle 7

Vergleich der experimentellen Ergebnisse bei KCl mit der Theorie

Konz. (Mol. l ⁻¹)	Wellenlänge (m)	Wasserfreies Glycerin			Wassergehalt 5 Gew.-%		Wassergehalt 10 Gew.-%		Wassergehalt 20 Gew.-%	
		$\Delta \lambda_{\text{exp.}}$	$\lambda_{\infty} - \lambda_c$	$\Delta \lambda_{\text{theor.}}$	$\Delta \lambda_{\text{exp.}}$	$\lambda_{\infty} - \lambda_c$	$\Delta \lambda_{\text{exp.}}$	$\lambda_{\infty} - \lambda_c$	$\Delta \lambda_{\text{exp.}}$	$\lambda_{\infty} - \lambda_c$
0,1	22,8	12	29	—	6,4	24	6,1	20	5,6	22
0,1	45,6	8,9	29	—	3,1	24	2,1	20	2,4	22
0,1	91,3	4,4	29	—	1,2	24	1,2	20	2,4	22
0,01	22,8	28 100	18,6	3,34 100	8	13,5	6,7	8	5,7	12
0,01	45,6	15 54	18,6	3,08 92,2	3,4	13,5	2,2	8	2,5	12
0,01	91,3	4,7 17	18,6	2,74 82	2,5	13,5	1,7	8	1,4	12
0,001	22,8	880 100	4	1,15 100	15	3	22	1	1,4	6
0,001	45,6	187 21	4	1,12 97,5	9	3	1	1	0,1	6
0,001	91,3	38 4,3	4	1,084 94,4	2,7	3	0,2	1	-0,2	6

Die nach den Debye-Falkenhagenschen Formeln errechneten Effekte sind naturgemäß noch kleiner als die Differenz $\lambda_{\infty} - \lambda_c$. Wie Tab. 7 zeigt, stimmen Theorie und Experiment bei wasserfreiem Glycerin um so weniger überein, je weiter man in das Gebiet der verdünnten Lösungen kommt, in dem die Voraussetzungen für die Theorie erfüllt sind.

Außer in der Größe der Leitfähigkeitszunahmen sind auch noch in anderer Beziehung starke Abweichungen von der Theorie festzustellen. Es zeigt sich nämlich, daß die Abnahme des Effektes mit zunehmender Wellenlänge sehr verschieden ist. Bei einer 0,01-

molaren KCl-Lösung fällt die Leitfähigkeitszunahme von 100 auf 54 und schließlich auf 17 %, wenn die Wellenlänge von 22,86 auf 45,68 und 91,57 m wächst. Dagegen soll nach der Theorie ein Abfall von 100 auf 92,2 und 82 % stattfinden. Noch größer ist der Unterschied bei 0,001 Mol pro Liter, wo den experimentellen Werten von 100, 21 und 4,3 % die theoretischen 100, 97,5 und 94,4 % gegenüberstehen.

Da bei MgSO_4 keine genauen Werte für λ_∞ vorliegen, ist bei diesem Salz ein exakter Vergleich mit der Theorie nicht möglich. Es scheint aber beim Vergleich der Hochfrequenzeffekte mit den Niederfrequenzwerten ziemlich sicher, daß auch hier λ_∞ überschritten wird.

Sowohl die Niederfrequenz- als auch die Hochfrequenzmessungen an Glycerinlösungen sind also theoretisch noch nicht zu fassen, und es wird noch vieler experimentellen Einzelarbeiten bedürfen, bis wir auf eine Klärung dieser komplizierten Verhältnisse hoffen dürfen.

§ 4. Zusammenfassung

Beim Vergleich älterer Leitfähigkeitsmessungen von Glycerinlösungen mit der Theorie von Debye-Onsager zeigt sich, daß bei einigen Salzen wohl das Quadratwurzelgesetz erfüllt ist, daß aber die Grenzgeraden viel steiler verlaufen, als die Theorie es fordert. Eine Fortsetzung der Leitfähigkeitsmessungen in das Gebiet extrem hoher Verdünnungen bis zu $3,44 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter ergab den gleichen Sachverhalt.

Nach der absoluten Methode von J. Malsch wurden Leitfähigkeitsmessungen mit Hochfrequenz an KCl- und MgSO_4 -Lösungen in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen ausgeführt. Für diese Messungen war ein besonderer Miniaturthermostat mit äußerst hoher Temperaturkonstanz erforderlich, der in allen Einzelheiten beschrieben wird.

Bei den Wellenlängen 22,8 m, 45,6 m und 91,3 m macht sich die anomale Dipolabsorption der Lösungsmittel störend bemerkbar. Sie wurde genau bestimmt, und es zeigte sich, daß die Gleichung $\kappa = C \frac{1}{\lambda^2}$, die nach Debyes Theorie zu erwarten ist, auch für Glycerin und Glycerin-Wassergemische mit außerordentlich großer Genauigkeit erfüllt ist.

Die gefundenen Ioneneffekte sind größer als alle bisher gemessenen Leitfähigkeitszunahmen. In wasserfreiem Glycerin erhöht sich die Leitfähigkeit einer 0,001-molaren MgSO_4 -Lösung bei den angegebenen Wellenlängen um 2400, 600 und 150 %. Selbst das

KCl, das bisher als Bezugselektrolyt mit einem zu vernachlässigenden Dispersionseffekt benutzt wurde, zeigt bei der gleichen Konzentration 880, 187 und 38 % Leitfähigkeitszunahme.

Bei den hohen Effekten wurde die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung erheblich überschritten. Die Leitfähigkeitszunahmen stimmen nicht überein mit den Zahlen, die die Debye-Falkenhagen'sche Theorie liefert.

Eine theoretische Deutung ist angesichts der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen noch nicht möglich. Da nicht nur die Hochfrequenzsondern auch die Niederfrequenzmessungen theoretisch nicht zu deuten sind, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den beobachteten Erscheinungen um ein und dieselbe Ursache in der Konstitution der Lösungen handelt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. Försterling für die freundliche Aufnahme, die ich in seinem Institut gefunden habe, und für sein stetes fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. J. Malsch für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvolle Unterstützung bei ihrer Ausführung. Herrn Werkmeister Franz Braune bin ich für seine Hilfe beim Anfertigen der Versuchsanordnung dankbar.

Die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit wurden von der Johann Hamspohn-Stiftung zur Verfügung gestellt, der ich ebenfalls meinen Dank ausspreche.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität, den 11. November 1935.

(Eingegangen 14. November 1935)

Die Rückwirkung einer umgebenden Flüssigkeit auf die Schwingungen einer Quarzplatte¹⁾

Von H. E. R. Becker

(Mit 13 Figuren)

I. Einleitung

Eine Quarzplatte, die so geschliffen ist, daß die Flächennormale der Plattenebenen parallel zur Kristall-X-Achse liegt (Fig. 1), ist, wie bekannt, zu Dehnungseigenschwingungen fähig, die durch Anlegen hochfrequenter Wechsellspannungen an die beiden Ebenen angeregt werden können. E. Giebe und A. Scheibe²⁾ zeigten, daß

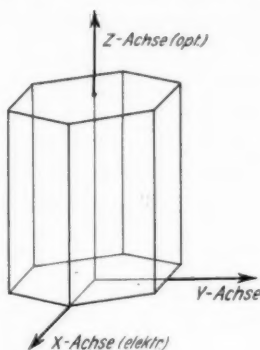


Fig. 1

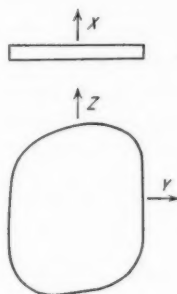


Fig. 2

bei freischwingenden Quarzstäben in der Nähe der Grundeigenfrequenz der reinen Dickenschwingung sehr viele Dehnungseigenfrequenzen auftreten, die davon herrühren, daß durch die Querkontraktion die möglichen Längsschwingungen mit der Dickenschwingung gekoppelt sind. In einer binnen kurzem folgenden Arbeit werde ich mich speziell mit diesen Dehnungseigenfrequenzen insbesondere von Turmalinkörpern beschäftigen.

Hier handelt es sich um die Eigenschaften der schwingenden Quarzplatte, die von einer Flüssigkeit umgeben ist. Die vielen oben

1) Jenaer Dissertation. Mit der nachfolgenden Arbeit.

2) E. Giebe u. A. Scheibe, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 93. 1931.

erwähnten Eigenfrequenzen treten dabei nicht in Erscheinung, und die Quarzplatte zeigt nur eine Resonanzstelle, die der reinen Dicken-schwingung entspricht.

Für die Versuche wurden Quarzplättchen benutzt, die nach H. Straubel¹⁾ eine besondere Umrandung hatten (Fig. 2). Der Abstand der Umrandung von der Mitte war proportional der Wurzel des Elastizitätsmoduls in der betreffenden Richtung, womit erreicht werden sollte, daß der Quarz mit seiner Querschwingung symmetrisch zum Mittelpunkt schwingt.

Das trat jedoch wegen der Anisotropie der übrigen Elastizitätskonstanten in Luft nicht ein. In Flüssigkeiten war dieses ohnehin wegen der fast ganz unterdrückten Querschwingung ohne Belang.

Im übrigen war diese Form der Quarze für die Versuche eine besonders günstige.

Fast alle bisherigen Arbeiten, die sich mit Ultraschallwellen in Flüssigkeiten befassen, bringen nichts von der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und dem schwingenden Quarz. Gerade die Kenntnis der Wechselwirkung ist aber notwendig, um überhaupt die günstigsten Bedingungen zur Erzeugung von Ultraschallwellen festzustellen. Die folgenden Untersuchungen sollen dazu dienen, Klarheit in den Mechanismus der Ultraschallwellenerzeugung zu bringen.

Zunächst soll die Frage nach dem Einfluß der Flüssigkeit auf die Quarzschwingung behandelt werden. Dann wird die Ultraschallwelle selbst untersucht.

II. Einfluß der Flüssigkeit auf die Quarzschwingung

A. Meßanordnung

Ein Sender in Dreipunktschaltung war mit einem kleinen Feinststellkondensator bekannter Kapazität parallel zum Schwingungskreis versehen. So konnte der Sender in gewissen Grenzen verstimmt werden, und die Wellenlängenänderung war leicht zu berechnen. Orientierende Vergleiche mit einem Wellenmesser zeigten, daß die Genauigkeit bei weitem ausreichte. Der Sender wurde mit einem Rohr R. S. 241 mit 300 Volt Anodenspannung betrieben und hatte eine Anodenverlustleistung von etwa 12 Watt. Es war wesentlich, daß der Sender eine große Leistungsreserve hatte, um Komplikationen bei Energieentnahme zu verhindern.

An den Sender war eine Energieleitung veränderlich angekoppelt, die einen auf Resonanz zu bringenden Schwingungskreis erregte.

1) H. Straubel, Ztschr. f. Hochfrequenztechn. 38, S. 19. 1931.

Die Kopplung war im ganzen sehr lose. Hieran war der aus Selbstinduktion und Kapazität C_1 bestehende Meßkreis induktiv angekoppelt. Der Kapazität konnten wahlweise der zu untersuchende Quarz Q und ein Vergleichskreis parallel geschaltet werden. Der Quarz wirkt in Flüssigkeiten wie eine Kapazität mit Verlust. Der Vergleichskreis bestand demnach aus einer kleinen veränderlichen Kapazität C und einem Widerstand R . Die hochfrequente Spannung am Kondensator C_1 konnte mit einem Einfadenelektrometer E gemessen werden,

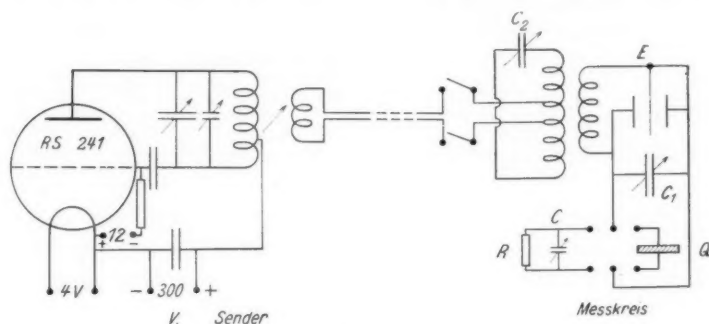


Fig. 3

das mit Gleichspannung geeicht wurde. Bei gleichen Ausschlägen gilt: $V_{\text{eff.}} = V_{\text{eff.}} = V_{\text{eff.}}$ ($V_{\text{eff.}} =$ Gleichspannung, $V_{\text{eff.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot V_{\text{max.}}$). Der bei dieser Eichmethode wegen Vernachlässigung der Zuleitungen begangene Fehler berechnete sich bei $\lambda = 50$ m zu 0,5 %, war also für die Messung unerheblich.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß bei eingeschaltetem Quarz alle Kreise auf Resonanz gebracht wurden, wobei das Elektrometer als Indikator diente. Dann wurde zunächst der Quarz durch den Vergleichskreis ersetzt und der Schwingungskreis mit dem kleinen Vergleichskondensator C wieder auf Resonanz gebracht. Der dazu parallele Widerstand R wurde darauf so verändert, daß dieselbe Spannungsamplitude wie bei eingeschaltetem Quarz erreicht wurde, was mit dem Elektrometer festzustellen war. So war der Quarz durch einen für die bestimmte Frequenz charakteristischen Ersatzkreis ersetzt. Aus der Spannung $V_{\text{eff.}}$ und dem Widerstand R berechnete sich dann die dem Quarz zugeführte Leistung zu $N = \frac{V_{\text{eff.}}^2}{R}$. Voraussetzung war natürlich Kapazitäts- und Induktionsarmut von R , was durch Hintereinanderschalten von festen induktionsarmen Wider-

ständen, die gleiche Abmessungen hatten und ausgewechselt werden konnten, erreicht wurde. Zwischen zwei benachbarten Werten von R wurde interpoliert.

Das Interpolieren geschah sehr einfach, da der Ausschlag des Elektrometers proportional $V_{\text{eff.}}^2$ war. Unter der erlaubten Annahme, daß in einem kleinen Bereich von R die dem Schwingungskreis zugeführte Leistung konstant war, konnte R also linear mit dem Elektrometeranschlag interpoliert werden,

Beispiel einer Messung:

Elektrometerausschlag mit Quarz	42 Skt.,
" " $R = 15\,000\ \Omega$	39 " ,
" " $R = 17\,000\ \Omega$	44 " .

Dann ist $R_{\text{Quarz}} = 16\,200\ \Omega$.

Diese Messung wurde für jede Frequenz wiederholt.

B. Einfluß der fortschreitenden Schallwelle

Zunächst interessierte das Verhalten des Quarzplättchens, wenn die von ihm ausgehende Schallwelle nicht zurückkehren konnte, es sich also um eine fortschreitende Welle handelte.

Zu dieser Untersuchung wurde folgende Anordnung benutzt (Fig. 4): Als Quarz wurde — wie erwähnt — ein 52 m-Quarz mit Straubelscher Umrandung benutzt; die Dicke betrug 0,5 mm, die Fläche 3,43 cm². Der Quarz war beiderseitig versilbert und dünn galvanisch vergoldet. Der Rand war natürlich frei von Metall. Infolgedessen hafteten die beiden spannungsführenden Belegungen direkt an der Quarzplatte.

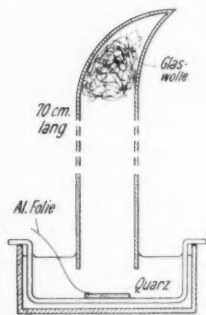


Fig. 4

In einer Glasküvette befand sich — wie aus Fig. 4 ersichtlich — ein stabiler Messingstreifen, auf den das Quarzplättchen lose aufgelegt wurde. Der Streifen diente zugleich als die eine Spannungszuführung. Ein dünnes Streifen Aluminiumfolie, das mit etwas Fischleim mit der oberen Belegung verbunden wurde, war die andere Zuführung. Der Kontakt war dabei einwandfrei. Eine am oberen Ende nach Art der Ramangefäße umgebogene und zugeschmolzene Glasröhre war so über dem Quarz angeordnet, daß die Schallwelle in ihr absorbiert werden konnte. Sie war 70 cm lang und enthielt im oberen Ende Glaswolle (vgl. Fig. 4). Die Dämpfung war in der Tat genügend, um die Voraussetzungen einer fort-

schreitenden Welle zu erfüllen. Vergrößerung der Dimensionen des Rohres hatten auf die Messungen keinen Einfluß. Das Rohr und die Küvette waren dabei mit Flüssigkeit gefüllt.

Wurde nun der Quarz durch Hochfrequenz zu Dickenschwingungen angeregt, so war die Energieaufnahme des Systems bei konstanter Spannung wegen der auftretenden Resonanz frequenzabhängig. Darum wurde der Wert $1/R$ als Maß für die Resonanz genommen, was sich auch gut bewährte.

So wurden die Resonanzkurven des Quarzes aufgenommen. Fig. 5 zeigt die Messungen in CCl_4 und Toluol.

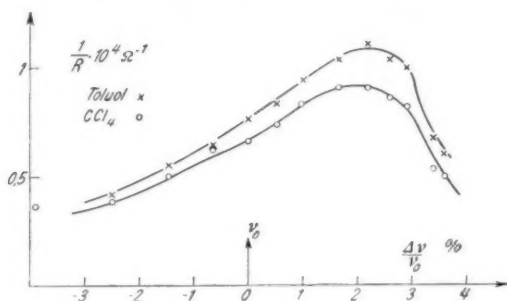


Fig. 5

Schon diese beiden Kurven zeigen das Wesentliche: Erstens ist wider Erwarten die Resonanz gegenüber der Eigenfrequenz in Luft nach höheren Frequenzen verschoben, und zweitens sind die Kurven leicht unsymmetrisch. Sie kippen etwas nach der höherfrequenten Seite. Dieses Kippen ist nun ein Charakteristikum anharmonischer Schwingungen, und es drängt sich einem folgende Überlegung auf:

Eine Quarzplatte mit der Flächennormalen parallel zur elektrischen X-Achse dehnt sich unabhängig von der Dicke bei Anlegen einer Spannung von 1 Volt mit bestimmten Vorzeichen um 2,45 ÅE aus. Die bei den Messungen üblichen Spannungsamplituden betrugen gegen 40 Volt, was einer Ausdehnung von etwa 100 ÅE entspricht. Diese Ausdehnung ist aber nur die für Gleichspannung berechnete. Bei der hier vorhandenen Resonanz müssen die Amplituden ein hohes Vielfaches davon betragen.

Angenommen, die Flüssigkeitsgrenzfläche macht die gesamte Bewegung der Quarzoberfläche mit, dann ist — wie bekannt — die Druckamplitude der Schallwelle:

$$P = \omega \cdot v \cdot \rho \cdot A,$$

wo ω = Kreisfrequenz der Schallwelle, v = Schallgeschwindigkeit, ρ = Dichte der Flüssigkeit und A = Amplitude der Quarzoberfläche sind. A ist wegen dem ruhenden Schwerpunkt des Quarzes die Hälfte obiger Ausdehnung.

In CCl_4 muß unter diesen Annahmen eine Druckamplitude von mindestens 3 Atm., bei Resonanz ein hohes Vielfaches hiervon herrschen.

In der nachfolgenden Arbeit¹⁾ wird gezeigt, daß die Druckamplitude viel kleiner — Größenordnung 0,1 Atm. — ist; also macht die Flüssigkeit viel kleinere Amplituden als der Quarz. Dies ist nur dadurch erklärlich, daß die Flüssigkeit sich vom Quarz ablöst. In einem überwiegenden Zeitraum schwingt der Quarz frei im leeren Raum und hämmert nur bei seiner äußersten Ausdehnung in jeder Periode gegen die abgelöste Flüssigkeitsfläche, eine Erscheinung, die vom Unterwasserschall her bekannt ist.

Der anharmonische Oszillator:

Die freie Quarzschwingung entartet somit zu einer anharmonischen. Das heißt mit den Ausdrücken für einen linearen Oszillator: Die rücktreibende Kraft ist nicht proportional der Elongation, sondern hat eine Korrektur, die den plötzlichen steilen Anstieg bei Berührung mit der Flüssigkeit wiedergeben soll, also:

$$(1) \quad K = kx + \varepsilon x^n,$$

wo ε klein und n eine ungerade Potenz sein soll. n wird im allgemeinen groß sein, damit das scharfe Ansteigen der rücktreibenden Kraft bei Berührung des Quarzes mit der Flüssigkeit wiedergegeben wird.

Im folgenden wird der Einfachheit halber die erzwungene Schwingung eines gedämpften anharmonischen Oszillators mit dem obigen Kraftgesetz berechnet. Die Rechnung kann leicht auf den Quarz übertragen werden. n wird = 13 angenommen, um irgendeinen konkreten Wert zu benutzen. Die Rechnung behält trotzdem ihre Allgemeinheit.

Die Differentialgleichung lautet:

$$(2) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + 2r \frac{dx}{dt} + kx + \varepsilon x^{13} = K_0 \cos \omega t.$$

Als Lösung der ersten Näherung soll:

$$x_1 = a \cdot \cos(\omega t - q)$$

sein.

Wird diese Lösung in die Differentialgleichung eingesetzt, dann tritt wegen x^{13} dieselbe Potenz des Cosinus auf, die bekanntlich eine lineare Funktion der Cosinusse der ungeraden Harmonischen

1) H. E. R. Becker, Ann. d. Phys. [5] 25. S. 373. 1936.

bis zur dreizehnten ist. Von diesen soll bei der ersten Näherung nur die Grundschiwingung berücksichtigt werden, also statt $\cos^{13}(\omega t - \varphi) \rightarrow 0,42 \cos(\omega t - \varphi)$ gesetzt werden.

Der Koeffizientenvergleich ergibt:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2r\omega}{0,42 \cdot \varepsilon \cdot a^{13} + (k - m\omega^2)}$$

und wegen $\frac{k}{m} = \omega_0^2$ (ω_0 = Kreisfrequenz in Luft) ist:

$$(3) \quad \left(0,42 \cdot \frac{\varepsilon \cdot a^{13}}{m} + (\omega_0^2 - \omega^2)\right)^2 + \frac{4r^2\omega^2}{m^2} - \frac{K_0^2}{a^2 m^2} = 0.$$

Diese Gleichung gibt die Amplitude als Funktion der Frequenz, also die Resonanzkurve. Nur der Wert ε ist noch vorher zu untersuchen, da er von a abhängen muß. ε ist durch die Stelle x' charakterisiert, an der die Anharmonizität beginnt merklichen Einfluß auf die rücktreibende Kraft zu haben, also durch die Stelle, wo der Quarz an die Flüssigkeit schlägt. Es sei der prozentuale Einfluß der Anharmonizität im Verhältnis zur normalen Kraft an der Stelle x gleich

$$(4) \quad \gamma = \frac{\varepsilon x^{13}}{kx}.$$

Zu einem bestimmten kleinen Wert γ gehört also ein Wert x' die Anstoßstelle. Es ist nun eine einleuchtende und durch den Erfolg gerechtfertigte Annahme, daß diese Stelle ungefähr proportional der Amplitude a von der Ruhelage wegrückt, denn bei größerer Amplitude wird die Flüssigkeit auch mehr weggeschleudert. Es gilt somit

$$x' = \beta \cdot a \quad \beta < 1$$

und daher

$$(5) \quad \varepsilon = \frac{\gamma}{\beta^{13}} \cdot \frac{k}{a^{12}}$$

$\frac{\gamma}{\beta^{13}}$ ist nun fast unabhängig von der Amplitude. Erst bei kleinen Amplituden, wo kein leerer Raum entsteht und schließlich die Flüssigkeit doch die gesamte Bewegung des Quarzes mitmacht, muß ein Abfallen dieser Größe beobachtet werden. Wird Gl. (5) in (3) eingesetzt, dann gewinnt man die Resonanzkurve des Oszillators;

$$(6) \quad a^2 = \frac{K_0^2}{4r^2\omega^2 + m^2 \left[0,42 \frac{\gamma}{\beta^{13}} \omega_0^2 + (\omega_0^2 - \omega^2) \right]^2}.$$

Durch Differentiation erhält man für das Maximum

$$(7) \quad \omega_{\max}^2 = \omega_0^2 + 0,42 \frac{\gamma}{\beta^{13}} \omega_0^2 - \frac{2r^2}{m^2}.$$

Ist die Verschiebung der Resonanz $\Delta\omega$, dann gilt:

$$(8) \quad \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = 0,21 \cdot \frac{\gamma}{\beta^{12}} - \frac{\gamma^2}{m^2 \omega_0^2}.$$

Um die Rechnung nun auf den Quarz zu übertragen, muß berücksichtigt werden, daß die Anharmonizität sich beim Quarz nur auf die eine Halbperiode beschränkt. Beim Zusammenziehen findet die Oberfläche ja keinen Widerstand. In diesem Falle ist in erster Näherung die Verschiebung der Resonanzkurve in Flüssigkeiten gegenüber in Luft um die Hälfte kleiner als die oben berechnete. Es gilt also endgültig:

$$(9) \quad \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = 0,105 \cdot \frac{\gamma}{\beta^{12}} - \frac{\gamma^2}{2m^2 \omega_0^2}.$$

Für beliebige Potenz n der Anharmonizität gilt:

$$(10) \quad \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{1}{2^{n+1}} \cdot \frac{n(n-1) \cdots \frac{1}{2}(n+3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots \frac{1}{2}(n-1)} \cdot \frac{\gamma}{\beta^{n-1}} - \frac{\gamma^2}{2m^2 \omega_0^2}.$$

Einen Mangel hat diese Theorie: Sie nimmt an, der Quarz werde während seiner ganzen Schwingungsdauer gedämpft, obwohl das nur während der Berührung mit der Flüssigkeit geschieht. Für qualitative Betrachtungen ist das jedoch belanglos.

Es läßt sich nun ungefähr abschätzen, welche Potenz die Anharmonizität liefert, wenn $\Delta\nu/\nu_0$ und die prozentuale Beteiligung der Flüssigkeitsfläche an der Quarzbewegung bekannt sind. Außerdem soll hierbei die Dämpfung nicht berücksichtigt werden. Auf Grund der Angaben weiter oben kann die Beteiligung die Größenordnung 2% haben, β ist also 0,96. $\Delta\nu/\nu_0$ wurde bei CCl_4 zu 2% gemessen. γ ist für die volle Amplitude, wo $\beta = 1$ ist, gleich 20%. Es genügt also anzunehmen, daß $\gamma = 1\%$ ungefähr den Anfang der Anharmonizität angibt. Wegen (9) wird $n \sim 73$.

Man sieht hierdurch, daß es sich um recht hohe Potenzen handeln muß, was durchaus einleuchtend ist, wenn man sich das harte Anschlagen vergegenwärtigt.

Obwohl diese Theorie die gemessene Verschiebung der Resonanz nach höheren Frequenzen liefert, fehlt ihr bei konstantem γ und β ein weiteres Charakteristikum der anharmonischen Schwingung, nämlich die Amplitudenabhängigkeit der Resonanzstelle. Dementsprechend ergab sich auch bei den Versuchen, daß, wenn die Flüssigkeit rein und die Quarzoberfläche sauber war, keine meßbare Veränderung der Resonanzkurven im gesamten Spannungsmeßbereich des Elektrometers auftrat.

Gelegentlich konnte bei unsauberer, fettiger Quarzoberfläche mit fettlösenden Flüssigkeiten wie Benzol, Toluol, Hexan u. a. bei sehr niedrigen Spannungen am Quarz ein plötzliches, schnelles Abfallen von $1/R$ bei konstanter Frequenz beobachtet werden, was einer Vermehrung der Dämpfung entspricht. Dieser Effekt muß ja nach den oben entwickelten Anschauungen dann eintreten, wenn die Flüssigkeit doch die ganze Bewegung des Quarzes mitmacht, also bei sehr kleinen Spannungen. Daß in diesen Fällen der Abfall im meßbaren Spannungsbereich erscheint, wird anscheinend durch das vom Fett hervorgerufene größere Haftvermögen der Flüssigkeit erreicht. Dieses Haftvermögen soll im folgenden näher betrachtet werden.

Das Haftvermögen

Um diesen Einfluß festzustellen, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wurde die normale Resonanzkurve in der Flüssigkeit aufgenommen. Darauf wurde der Quarz mit einer die Meßflüssigkeit möglichst abstoßenden Flüssigkeit benetzt. Durch die nun geringere Beteiligung der Flüssigkeit an der Quarzbewegung verringert sich die Dämpfung des Quarzes. Nach dem Ergebnis der Messungen scheint die Dämpfungsänderung einen größeren Einfluß auf die Verschiebung zu haben als die gleichzeitige Vergrößerung von β (9), da das Maximum stets nach höheren Frequenzen verschoben ist.

Fig. 6 zeigt die Kurven in Alkohol.

Der Quarz wurde hierbei mit Paraffinöl und Glycerin behandelt, was eine deutliche Erhöhung der Resonanzfrequenz hervorruft. Die Kurven werden außerdem steiler, was auch die geringere Dämpfung anzeigt. Daß die Kurven so hoch über der Abszisse verlaufen und

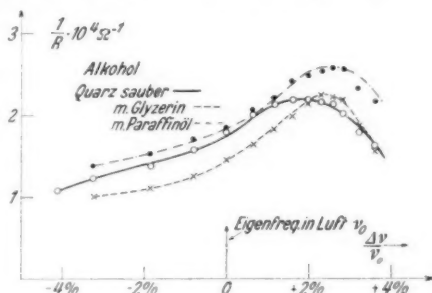


Fig. 6

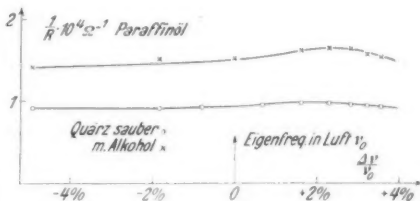


Fig. 7

sich ihr nicht asymptotisch nähern liegt daran, daß der in diesem Frequenzbereich konstante Effekt der Verluste durch Leitfähigkeit zwischen den Quarzzuführungen die Kurven hebt.

In Fig. 7 ist Paraffinöl untersucht, nachdem der Quarz mit Alkohol benetzt wurde. Der Effekt ist derselbe wie oben beschrieben. Nur sind die Kurven viel flacher. Die Quarzamplitude ist auf der Oberfläche nicht überall gleich groß, so daß sich die hohe Zähigkeit von Paraffinöl durch Wirbelbildung als starke Dämpfung bemerkbar macht.

Schallhärte

Für den Vergleich des Verhaltens verschiedener Flüssigkeiten ist offenbar eine Größe von ausschlaggebender Bedeutung, nämlich die *Schallhärte* H der Flüssigkeit. Sie ist definiert als das Verhältnis von Druckamplitude zu Bewegungsamplitude und hat den Betrag

$$H = v \cdot \rho \cdot \omega$$

wo ω = Kreisfrequenz, v = Schallgeschwindigkeit und ρ = Dichte sind.

Die Schallhärte ist nun verantwortlich für die Art der Anharmonizität, denn bei größerer Schallhärte muß jene viel plötzlicher eintreten. Mit der Schallhärte wird jedenfalls die Größe γ (4) und demnach auch die Verschiebung der Resonanz wachsen.

Die bisher untersuchten Flüssigkeiten hatten alle eine Schallhärte von ungefähr derselben Größe. Sie verursachen auch alle fast die gleiche Verschiebung von $\frac{\Delta v}{v_0} = 2\%$.

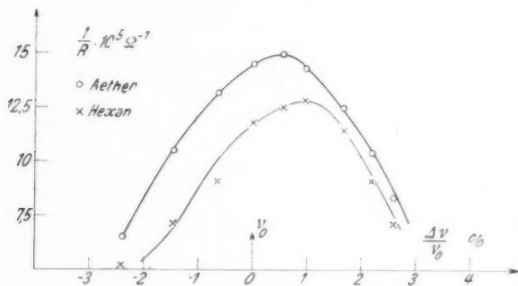


Fig. 8

Zwei Flüssigkeiten, nämlich Äther und Hexan, haben nur die Hälfte der Schallhärte, Hexan etwas mehr als Äther. In Fig. 8 sind die Resonanzkurven gezeichnet. Wie zu erwarten, ist die Verschiebung — bei Hexan etwa 1% , bei Äther etwa $0,6\%$ — viel geringer als in den anderen Flüssigkeiten.

Ein quantitativer Zusammenhang läßt sich natürlich wie bei allen obigen Messungen nicht angeben.

Die Änderung des Haftvermögens wurde oben mittels einer fremden Flüssigkeit vorgenommen. Es wurde noch versucht, durch Erwärmung dasselbe zu ändern. Besonders eignet sich Äther hierzu wegen seines niedrigen Siedepunktes ($34,6^{\circ}\text{C}$). Offenbar wird der erhöhte Dampfdruck das Abreißen der Flüssigkeit erleichtern. Als Ergebnis ist zunächst dasselbe zu erwarten wie in Figg. 6 und 7. Jedoch muß man berücksichtigen, daß mit steigender Temperatur die Schallgeschwindigkeit und die Dichte, mithin auch die Schallhärte fällt. Fig. 9 zeigt das Meßergebnis.

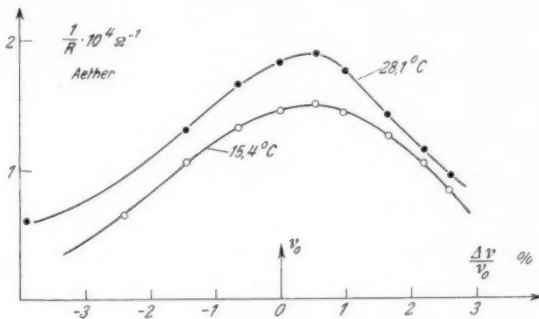


Fig. 9

Tatsächlich scheinen die Effekte der Verminderung von Haftvermögen und Schallhärte sich gerade aufzuheben, denn die Resonanzfrequenz bleibt etwa die gleiche. Daß eine Entdämpfung aber eintritt, zeigt die höhere Resonanzkurve.

Zusammenfassend kann nun gesagt werden, daß der Schwingungsmechanismus eines Quarzes in Flüssigkeiten durch die Bildung eines freien Raumes zwischen Quarz und Flüssigkeit und durch das Klappern des Quarzes gegen die abgelöste Flüssigkeitsfläche charakterisiert wird. Die hier versuchte mathematische Formulierung, also die Berechnung dieser anharmonischen Schwingungen, liefert zumindest die qualitative Erklärung aller gemessenen Effekte.

Der nächste Abschnitt soll nun die Verhältnisse bei stehenden Wellen zeigen.

C. Einfluß bei stehender Schallwelle

Um gut definierte Verhältnisse bei der stehenden Welle zu erhalten, wurde folgendes Interferometer benutzt (Fig. 10).

Das Quarzplättchen lag auf einer Planplatte aus Messing. Über dem Quarz war die Stahlreflektorplatte *R*, die an einem genau zylindrisch geschliffenen, vertikal angeordneten Stab befestigt war. Dieser Stab wurde in zwei Prismenführungen gehalten und durch Federn nach oben gegen eine Mikrometerschraube *M* gedrückt. Man erreichte so, daß die plangeschliffene

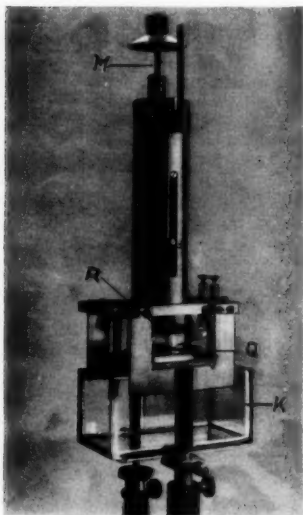


Fig. 10

Reflektorplatte *R* genau parallel verschiebbar und feinstens verstellbar war. Sie war so justiert, daß sie genau parallel zur Quarzoberfläche war. Reflektor und Quarz tauchten in eine mit Flüssigkeit gefüllte Glasküvette *K* (in Fig. 10 heruntergeschoben). Die Spannungszuführung war im wesentlichen dieselbe wie bei fortschreitender Welle; die untere Planplatte war die eine Elektrode, und ein Streifen Aluminiumfolie war die Zuleitung zur oberen Begleitung. Die Meßanordnung war dieselbe wie bereits beschrieben.

Als Faktor kam nun hinzu, daß die Flüssigkeitssäule in Resonanz geraten konnte, und zwar mußte die Wellenlänge der Schallwelle bei Resonanz

$$(11) \quad \lambda_r = \frac{4d}{2n+1}$$

sein, wenn d = Abstand des Reflektors vom Quarz und n = Ordnungszahl (1, 2, ...) sind.

Es wurde bei kleinen Abständen, und zwar bei $d = 0,5, 1$ und $1,5$ cm gemessen, um möglichst ebene Wellen zu erhalten.

Der Unterschied von fortschreitender und stehender Welle ist, daß bei diesem durch Reflexion die Welle mit bestimmter Phase zum Quarz zurückkehrt und dessen Schwingung also beeinflußt. Ist diese Phase gleich Null, dann ist Resonanz in der Flüssigkeit, bei π ist keine Resonanz.

Ändert man nun die erregende Frequenz des Quarzes, also auch die Schallwellenlänge, dann ist bei konstantem Abstand d die Flüssigkeit abwechselnd in Resonanz, und zwar jeweils wenn n in obiger Formel (11) gerade eine ganze Zahl ist. Will man nun eine Resonanzkurve des Quarzes bei stehender Welle aufnehmen, dann kann man

$1/R$ für jede Frequenz ν messen, an der die zurückkehrende Welle stets dieselbe Phase hat. Man erhält eine für diese bestimmte Phase charakteristische Resonanzkurve des Quarzes.

Für die Messungen kamen nur die Phasen 0 und π in Frage. Es zeigte sich aber, daß bei der Phase π keine reproduzierbaren Werte erhalten werden konnten, da die Einstellung sehr schwierig war. Hingegen waren bei Resonanz in der Flüssigkeit, also der Phase 0, gute reproduzierbare Werte zu erhalten.

Die Messung wurde so ausgeführt, daß die Resonanz in der Flüssigkeit durch das Minimum der Spannung am Quarz und durch eine in der nachfolgenden Arbeit ¹⁾ beschriebene direkte optische Methode festgestellt wurde. Die Resonanzfrequenzen wurden gemessen und die Werte von R wie vorher bestimmt. Die gemessenen Resonanzkurven des Quarzes waren nun charakteristisch für die Phase 0.

Figg. 11 und 12 zeigen für drei verschiedene Abstände d die Kurven in CCl_4 und Alkohol.

Wie zu erwarten, sind die Maxima viel höher als bei fortschreitender Welle. Dadurch, daß die rückkehrende Welle ihre

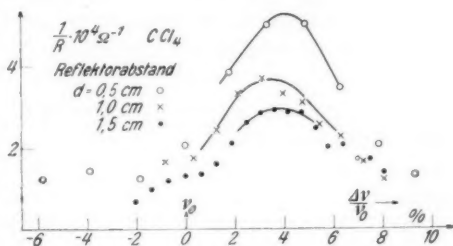


Fig. 11

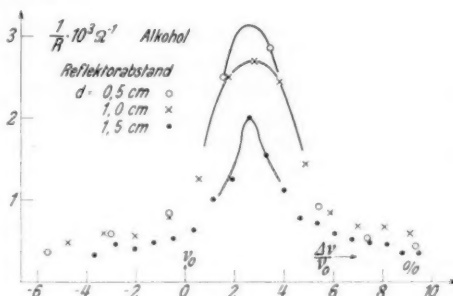


Fig. 12

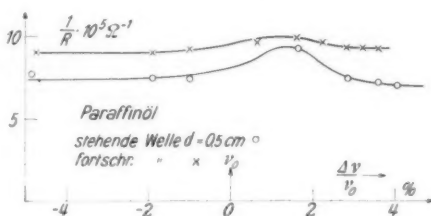


Fig. 13

1) Ann. d. Phys. [5] 25. S. 373. 1936.

ganze Energie dem Quarz in der richtigen Phase wieder zuführt, ist der Energieverlust, also die Dämpfung, eine weit geringere geworden. Wird der Abstand des Reflektors d vergrößert, verliert die Welle unterwegs mehr Energie und die Dämpfung steigt, wie aus den Kurven zu ersehen ist. Die große Verschiebung des Maximums wird im wesentlichen durch die weit verringerte Dämpfung erzeugt.

Zum Vergleich wurde auch Paraffinöl untersucht (Fig. 13). Es zeigte sich, daß wegen der großen inneren Reibung nur wenig Energie dem Quarz zurückgegeben wird. Die Resonanzkurve ist mithin von derjenigen bei fortschreitender Welle nur wenig verschieden. Ein etwas steileres Maximum deutet die noch vorhandene und optisch¹⁾ noch beobachtete Resonanz in der Flüssigkeit an.

III. Zusammenfassung

1. Wird eine Quarzplatte in einer Flüssigkeit zu hochfrequenten Dickenschwingungen angeregt, dann zeigt sich, daß die Druckamplitude der von ihr ausgehenden Ultraschwelle um Größenordnungen kleiner ist, als auf Grund der gemessenen Spannungsamplitude am Quarz zu erwarten wäre. Die Flüssigkeit macht also nur einen geringen Teil der Quarzbewegung mit, sie löst sich ab, und der Quarz klappert nur am Ende seiner Exkursion gegen die abgelöste Flüssigkeit.

2. Man kann diese Klapperbewegung des Quarzes auffassen als eine anharmonische Schwingung, für die näherungsweise das Kraftgesetz $K = kx + \epsilon x^n$ angenommen werden kann, wo n eine sehr hohe Potenz sein soll. Die Berechnung der Resonanzkurve liefert die gemessene Resonanzverschiebung nach höheren Frequenzen, und zwar wächst die Verschiebung mit der Schallhärte der Flüssigkeit.

3. Es wurden verschiedene Flüssigkeiten bei fortschreitenden und stehenden Wellen untersucht, wobei noch Amplitude, Haftvermögen und Temperatur variiert wurden. Die gemessenen Resonanzkurven sind alle im Einklang mit der obigen Auffassung.

1) Ann. d. Phys. [5] 25. S. 373. 1936.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 15. November 1935.)

***Die Debye-Sears Beugungserscheinung
und die Energiebilanz bei Erzeugung
von Ultraschallwellen***

Von H. E. R. Becker

(Mit 5 Figuren)

I. Einleitung

Die Beugung von Licht an Ultraschallwellen wurde fast gleichzeitig von Debye-Sears¹⁾ und Lucas-Biquard²⁾ entdeckt. Die vielen Arbeiten, die sich mit dieser Erscheinung befassen, benutzen sie meistens nur zur Sichtbarmachung von Schallvorgängen in Flüssigkeiten.

Es soll nun hier der Versuch unternommen werden Quantitatives über das abgelenkte Licht selbst auszusagen, wobei die Energiebilanz bei Erzeugung der Ultraschallwelle zur Betrachtung herangezogen wird.

Da ich teilweise die in der vorangehenden Arbeit beschriebene Apparatur wieder verwendet habe, werde ich an den entsprechenden Stellen durch eine römische Eins mit Seitenzahl (I, 22) darauf verweisen.

II. Zur Theorie der Beugung von Licht an Ultraschallwellen

Läßt man ein paralleles Strahlenbündel senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Ultraschallwelle durch die Flüssigkeit gehen, dann wird das Licht gestreut. Die Streuung ist der Richtung nach dieselbe wie bei einem Gitter mit der Gitterkonstante gleich der Wellenlänge der Ultraschallwelle. Das Licht wird in seine Farben zerlegt und gibt eine sehr intensive Beugungserscheinung, bei der sehr viele Ordnungen erscheinen können. Debye³⁾ hat die Berechnung der Intensität des abgelenkten Lichtes in erster Näherung durchgeführt. Es gilt hier festzustellen, in welchen Grenzen diese erste Näherung gilt und ob die Berechnungen als Grundlage zu einer direkten Meßmethode für die Druckamplituden der Ultraschallwelle verwendbar sind.

1) P. Debye and F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Washington 18. S. 409. 1932.

2) R. Lucas et P. Biquard, C. R. 194. S. 2132. 1932.

3) P. Debye, Phys. Ztschr. 33. S. 849. 1932.

Die Rechnung ist folgende:

Da bekanntlich sich der Brechungsindex einer Substanz unter Druck ändert, muß eine Schallwelle eine räumlich und zeitlich periodische Änderung der Dielektrizitätskonstanten hervorrufen. Es sind also die Maxwell'schen Gleichungen für den Fall zu lösen, wo die Dielektrizitätskonstante die oben genannte Eigenschaft hat. Diese Lösung gelingt mathematisch nur unter der Annahme, daß die störenden Änderungen klein, also Produkte von Störungsgrößen zu vernachlässigen sind.

Die Folge dieser Art der Berechnung ist, daß man nur die Intensität der ersten Ordnung der Beugungserscheinung erhält und die übrigen Ordnungen gar nicht auftreten. Die zweite Näherung liefert jedoch schon die zweite Ordnung. Das legt nun nahe, umgekehrt zu schließen: Tritt nur die Beugungserscheinung erster

Ordnung auf, dann gibt die Theorie erster Näherung den exakten Zusammenhang zwischen Intensität der Beugungserscheinung und Druckamplitude in der Flüssigkeit.

Die Intensitätsberechnung aus dem Verhältnis des elektrischen Vektors des gebeugten Lichtes zu dem des eingestrahnten Lichtes, von der Debye nur die Schlußformel angibt, sei hier wiedergegeben, da sie für die weitere Rechnung grundlegend ist.

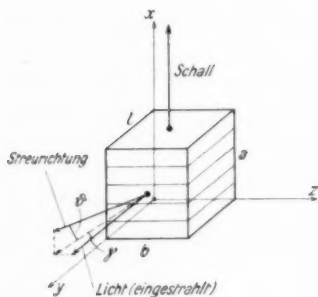


Fig. 1

Das Verhältnis der Amplitude des elektrischen Vektors des gebeugten Lichtes zu der des eingestrahnten Lichtes ist nach Debye:

$$f' = \frac{\delta \cdot \pi \cdot V \cdot \sin \left[\pi \frac{a}{\lambda} \left(\sin \vartheta \pm \frac{\lambda}{A} \right) \right] \sin \left[\frac{\pi l}{\lambda} (1 - \cos \vartheta) \right] \sin \frac{b\pi}{\lambda} \gamma}{2 \cdot \lambda_0^3 \cdot R \cdot \pi \cdot \frac{a}{\lambda} \left(\sin \vartheta \pm \frac{\lambda}{A} \right) \cdot \frac{\pi l}{\lambda} (1 - \cos \vartheta) \cdot \frac{b\pi}{\lambda} \gamma}$$

wo δ = Amplitude der Änderung der DK.,

λ_0 = Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes im Vakuum,

$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}}$ ϵ = DK.

A = Wellenlänge der Ultraschallwelle,

R = Entfernung des Aufpunktes vom Schallfeld,

a, b, l = Abmessungen des von Licht durchsetzten Schallfeldteiles (Fig. 1),

$V = a \cdot b \cdot l = \text{Volumen,}$

ϑ und γ = Polarwinkel des gestreuten Lichtes (vgl. Fig. 1).

Man erkennt, daß f' von den Streuwinkeln abhängt und beiderseits der Y-Richtung ein Maximum hat, die beiden ersten Ordnungen. Sie liegen in den Richtungen $\sin \vartheta = \pm \frac{\lambda}{A}$; ϑ ist also meistens recht klein. Hier sei nur die eine Ordnung betrachtet, da die Rechnungen für beide gleich sind.

Der Poyntingsche Vektor der Energieströmung hat in einem optisch homogenen Medium den Betrag:

$$P = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{4\pi} E^2,$$

E = Betrag des elektrischen Vektors,

ε = Dielektrizitätskonstante.

Die eingestrahle Leistung ist also

$$W_0 = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{4\pi} E_0^2 \cdot a \cdot b.$$

Die auf eine erste Ordnung abgebeugte Leistung ist

$$W_1 = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{4\pi} \int \bar{E}_1^2 R^2 d\vartheta d\gamma,$$

also

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{R^2}{ab} \int f'^2 d\vartheta d\gamma.$$

Dieses Integral ist zu erstrecken über die Oberfläche einer Kugel vom Radius R . Es fallen dabei nur die Werte in der Streurichtung ins Gewicht, weswegen die Winkel ohne Bedenken von $-\infty$ bis $+\infty$ variiert werden können. Voraussetzung ist natürlich, daß der Faktor in f' mit $(1 - \cos \vartheta)$ in Richtung der ersten Ordnung als konstant angesehen wird. Dieser Faktor τ wird wegen $\sin \vartheta = \frac{\lambda}{A}$

$$\tau = \frac{\sin \frac{\pi}{2} \frac{l/A}{A/\lambda}}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{l/A}{A/\lambda}}.$$

Das Leistungsverhältnis ist also nach Einsetzen von f'

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{\pi^2 \delta^2 V^2 \tau^2}{4ab\lambda_0^4} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \left[\frac{\pi a}{\lambda} \left(\sin \vartheta - \frac{\lambda}{A} \right) \right]}{\left[\frac{\pi a}{\lambda} \left(\sin \vartheta - \frac{\lambda}{A} \right) \right]^2} d\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \left[\frac{b\pi}{\lambda} \gamma \right]}{\left[\frac{b\pi}{\lambda} \gamma \right]^2} d\gamma.$$

Es sei $\xi = \frac{\pi a}{l} \left(\sin \vartheta - \frac{l}{a} \right)$ und $\eta = \frac{b\pi}{l} \gamma$, dann ist $d\vartheta = \frac{l}{\pi a} d\xi$ und $d\gamma = \frac{l}{\pi b} d\eta$. Also wegen $\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon}}$.

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{\tau^2 \cdot \delta^2 \cdot l^2}{4 \cdot \varepsilon \cdot \lambda_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi d\xi}{\xi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \eta d\eta}{\eta^2}.$$

Statt ε sei n^2 gesetzt, wo n = Brechungsindex ist. Dann ist:

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{\delta^2}{n^2} \cdot \frac{l^2}{\lambda_0^2} \tau^2.$$

Setzt man statt λ_0 die Wellenlänge in der Flüssigkeit, dann erhält man Debyes Schlußformel.

Bestimmung der Druckamplitude:

Die Amplitude der Änderung der Dielektrizitätskonstante ist nun:

$$\delta = \frac{2 \cdot n \cdot \lambda_0}{\pi \cdot l \cdot \tau} \sqrt{\frac{W_1}{W_0}}.$$

Kennt man nun die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Druck dn/dp , dann kann man wegen $\delta = 2n \left(\frac{dn}{dp} \right) \Delta p$ die Druckamplitude Δp angeben zu:

$$\Delta p = \frac{\lambda_0}{\pi \cdot l \cdot \tau} \sqrt{\frac{W_1}{W_0}} \cdot \frac{1}{\frac{dn}{dp}}.$$

Alle Größen auf der rechten Seite sind bekannt oder meßbar, wie sich weiter unten zeigen wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Formel wurde folgende Überlegung angestellt: Die dem Quarz, der die Schallwelle erzeugt, zugeführte elektrische Energie müßte sich vollständig in Schallenergie umsetzen, denn die Energie, die der Quarz selbst aufnimmt und die elektrischen Verluste waren nach Messung und Abschätzung vernachlässigbar klein. Die obige Formel mußte zum Zweck der Messung der vom Quarz ausgesandten Schallenergie noch umgeformt werden. Sie ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Ultraschallwelle in der Flüssigkeit nach Art der Fig. 1 plan und scharf begrenzt ist, und außerdem in dem Bereich eine konstante Druckamplitude herrscht. Ich werde im nächsten Abschnitt eine Formel angeben, bei der diese Forderungen in Richtung der Z-Achse (Fig. 1) nicht erfüllt zu sein brauchen.

III. Berechnung der Energie der Schallwelle

Bekanntlich ist in einer elastischen Flüssigkeit in einem Volumenelement $d\tau$ die potentielle Energie

$$du_p = \frac{p^2 \kappa}{2} d\tau$$

wo p = Überdruck und κ = Kompressibilität sind.

Handelt es sich nun um eine rein sinusförmig fortschreitende Welle, dann ist der Energieinhalt eines Kubikzentimeters gleich dem Doppelten des Mittelwertes der potentiellen Energie, da kinetische und potentielle Energie im Mittel gleich sind.

Die in einer Sekunde durch ein Quadratcentimeter transportierte Energie ist also:

$$u = \frac{\kappa \cdot v \cdot (\Delta p)^2}{2},$$

wo v = Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist. Berücksichtigt man, daß $v^2 = \frac{1}{\rho \kappa}$ (ρ = Dichte), dann gilt:

$$u = \frac{(\Delta p)^2}{2 \rho v}.$$

Läßt man nun über dem Quarz ein paralleles Strahlenbündel so gehen, daß der gesamte Schallstrahl quer durchsetzt wird, dann läßt sich die Energie wenigstens in Richtung der Z-Achse (Fig. 1) integrieren. Die pro Sekunde durch das Flächenelement $l \cdot dz$ transportierte Energie ist:

$$dU = \frac{(\Delta p)^2}{2 \rho v} l \cdot dz.$$

Wird für Δp die im vorigen Abschnitt gewonnene Formel eingesetzt, dann ergibt sich

$$dU = \frac{\lambda_0^2}{2 \cdot \pi^2 \cdot l \cdot \rho \cdot v \cdot \tau^2 \left(\frac{dn}{dp} \right)^2} \frac{dW_1}{dW_0} \cdot dz$$

dW_1/dW_0 ist das Verhältnis der beiden Energien für jeden Streifen $l \cdot dz$, ist also eine Funktion von z . Die gesamte pro Sekunde transportierte Schallenergie ist somit

$$U_s = \frac{\lambda_0^2}{2 \pi^2 \cdot l \cdot \rho \cdot v \cdot \tau^2 \left(\frac{dn}{dp} \right)^2} \int_0^b \frac{dW_1}{dW_0} dz.$$

Es ist nun

$$dW_0 = W_0 \cdot \frac{dz}{b},$$

also

$$U_s = \frac{\lambda_0^2 \cdot b}{2 \cdot \pi^2 \cdot l \cdot \rho \cdot v \cdot \tau^2 \left(\frac{dn}{dp} \right)^2} \frac{W_1}{W_0}.$$

Diese Formel soll nun den quantitativen Zusammenhang zwischen Lichtbeugung und Schallenergie geben. Für l muß die effektive Länge des Lichtstrahls im Schallfeld gesetzt werden, weil es nicht möglich ist, in dieser Richtung die Energie zu integrieren, da dazu die Amplitudenverteilung auf der Quarzoberfläche bekannt sein müßte.

Die Genauigkeit der obigen Formel leidet noch darunter, daß die Beugungsintensität in sehr empfindlicher Weise von dem Winkel zwischen Strahlrichtung und Richtung der Schallwelle abhängt. Es gilt nach der Ableitung von Debye streng die Bragg'sche Beziehung, nämlich daß die Ebenen gleicher Phase der Schallwelle sich wie die Netzebenen bei Beugung von Röntgenstrahlen verhalten. Es muß also der Einstrahlwinkel eingehalten werden. Bei der hier benutzten Frequenz $\nu = 6 \cdot 10^6$ genügte es, wenn dieser Winkel zwischen Lichtstrahl und Phasenebene der Schallwelle 0 war. Dabei war die Intensität beider ersten Ordnungen zusammen am größten. Bei höheren Frequenzen ($\nu = 1,5 \cdot 10^7$) waren beide ersten Ordnungen kaum gleichzeitig zu erhalten. Man mußte den Lichtstrahl um einen gewissen Winkel neigen, um die andere erste Ordnung zu sehen, was die Bragg'sche Bedingung bestätigt.

Wenn die ganze Schallwelle eine Planwelle ist, wird die gesamte Schallenergie durch das abgebeugte Licht dargestellt. Sind aber am Rande die Phasenflächen gekrümmt, dann tragen diese Stellen, wenn der Winkel, den die Projektion der Flächentangente auf die XY-Ebene mit der Y-Achse einschließt, einen gewissen Betrag überschreitet, nichts zur Beugungsintensität bei. Die optisch gemessene Schalleistung fällt somit zu klein aus.

IV. Apparatur zur Nachprüfung der Leistungsbilanz

Die elektrische Meßapparatur zur Bestimmung der dem Quarz zugeführten elektrischen Leistung ist bereits in (I, 361) angegeben. Das Gefäß, das die Flüssigkeit mit dem Quarz enthielt, war dasselbe wie in (I, 362) dargestellt. Es sei hier nur die optische Meßapparatur beschrieben, die das Verhältnis W_1/W_0 zu messen gestattet.

Als Lichtquelle dient eine Hippel-Quecksilberlampe, die sehr konstant ist und sich besonders zur intensiven Beleuchtung eines Spaltes eignet. Ein Monochromatfilter siebt die blaue Hg-Linie (4347 ÅE) heraus, um, bei der Beugung eine einheitliche Lichtwellenlänge zu haben. Vor dem Spalt ist ein verstellbarer rotierender Sektor, der in genau einzustellendem Maße die Gesamtintensität schwächen kann. Die Kollimatorlinse erzeugt ein paralleles Strahlenbündel, das durch eine Schlitzblende begrenzt wird. Die Abmessungen dieser Blende geben die Größen a und b . Das Strahlenbündel tritt

durch die Wand der Glasküvette in die Flüssigkeit ein und schneidet in gewissem Abstand von dem Quarz Q die Schallwelle. Nach Verlassen der Flüssigkeit kommt das parallele Strahlenbündel in die Kamera, die auf einer schmalen Blende ein Bild vom Spalt entwirft. Die kleine Blende kann entfernt werden. Sendet der Quarz eine Schallwelle aus, dann entstehen beiderseits der Blende je ein Spalt-

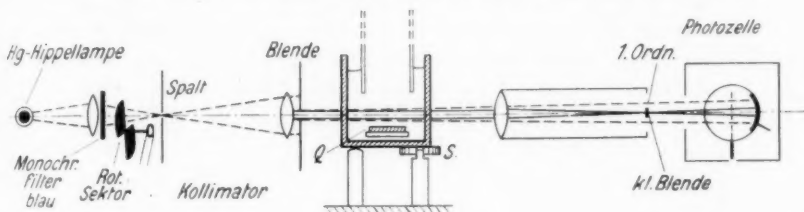


Fig. 2

bild, die beiden ersten Ordnungen. Wird der Quarz stärker erregt, treten auch höhere Ordnungen auf, was aber hier wegen dem Gültigkeitsbereich der Theorie vermieden wird. Das Licht fällt dann auf eine dahinter angeordnete Photozelle.

Da die Lichtintensitäten recht gering waren, mußte die Photozellenanordnung möglichst empfindlich sein und eine schnelle Ablesung gestatten. Eine gasgefüllte Kaliumphotozelle, die mit 128 Volt, 8 Volt unter der Zündspannung, betrieben wurde, wurde in folgender Schaltung verwendet: (Fig. 3).

Der Photostrom wurde über einen sehr hohen Widerstand, etwa 10^{10} Ohm, geleitet und der Spannungsabfall mit einem Elektrometer gemessen. Zur Kompensation der Dunkelströme, überhaupt zur Verschiebung des Elektrometerfadens an eine beliebige Stelle, wurde mit dem Potentiometer K die nötige Kompensationsspannung an den Faden gebracht. So war es möglich, beliebige Intensitätsdifferenzen immer bei derselben Fadenanfangsstellung zu messen.

Die Messungen wurden nun folgendermaßen ausgeführt: Bei eingeschaltetem Quarz ließ man zunächst das Licht der beiden ersten

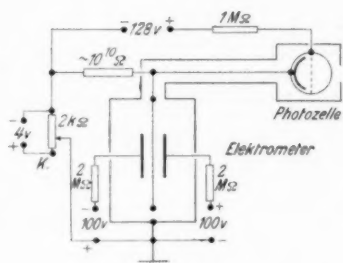


Fig. 3

Ordnungen auf die Photozelle fallen. Das Hauptspaltbild war dabei mit der kleinen Blende abgeblendet. Die Schraube S in Fig. 2 wurde so lange verstellt, bis das Elektrometer maximalen Ausschlag zeigte. Der Winkel zwischen Lichtstrahl und Schallphasenebenen war nun der richtige „Glanzwinkel“. S wurde für die einzelnen Messungen nicht mehr verändert.

Mit dem rotierenden Sektor wurde nun das Licht beträchtlich geschwächt und ohne Schallwelle die Intensität des Spaltbildes gemessen. Das geschah folgendermaßen: Zunächst wurde das Bild mit der kleinen Blende abgeblendet, damit nur das diffuse Streulicht auf die Photozelle auftreffen konnte. Das Elektrometer wurde mit dem Kompensator K auf Null gebracht und dann die kleine Blende entfernt. Das Licht des Spaltbildes erzeugte einen Ausschlag, der der wirklichen Intensität des Spaltbildes, multipliziert mit dem Faktor der Schwächung des rotierenden Sektors, entsprach.

Der rotierende Sektor wurde entfernt und das Hauptspaltbild abgeblendet. Der Faden wurde wieder auf Null gebracht und nun der Quarz eingeschaltet. In Folge des Erscheinens der beiden ersten Ordnungen zeigte das Elektrometer einen Ausschlag. Durch Änderung der Ankopplung des Quarzes an den Sender wurde die Intensität der Schallwelle solange verändert, bis derselbe Ausschlag erreicht wurde wie bei der vorangegangenen Messung der Gesamtintensität. Gleichzeitig wurden die elektrischen Daten, also Spannung und Ersatzwiderstand, für diese Einstellung nach dem schon beschriebenen Verfahren (*I*, 360) gemessen. Die elektrischen Daten gaben die zugeführte Leistung, und der Schwächungsfaktor des rotierenden Sektors war gerade gleich dem Intensitätsverhältnis $2 W_1/W_0$. Diese Methode hatte den großen Vorzug, daß die Messungen von Fehlerquellen und Eichwerten in der Photozellenapparatur unabhängig waren, da nur gleiche Lichtmengen verglichen wurden.

V. Die Messung der Leistungsbilanz

Es konnten nur Flüssigkeiten verwendet werden, die eine äußerst geringe Leitfähigkeit und geringe Absorption hatten, damit die elektrische Leistungsmessung nicht verfälscht wurde. Außerdem mußte der Wert $dn/d\rho$ der Flüssigkeit bekannt sein. Als solche Flüssigkeiten wurden Benzol, Hexan und Toluol gefunden. Der Abstand Quarz-Lichtstrahl wurde bei den Messungen stufenweise verändert.

Die bei allen Messungen konstanten Größen waren: $\lambda_0 = 4,347 \cdot 10^{-5}$ cm; $b = 2,3$ cm; $l = 1,75$ cm an der Quarzoberfläche; $\frac{W_1}{W_0} = \frac{1}{36}$.

In Benzol betrug: $\rho = 0,881$ cgs; $v = 1,202 \cdot 10^5$ cgs; $\tau = 0,9925$; $\frac{dn}{dp} = 5,1 \cdot 10^{-11}$ cgs (bei 18° gemessen).

Dieser Wert von dn/dp wurde bei statischem Druck von J. Eisele¹⁾ gemessen. Die durch die Beugungserscheinung wiedergegebene Schallleistung war nach Einsetzen obiger Zahlen in die Formel für U_s :

$$U_s = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ Watt.}$$

Die mittlere Druckamplitude betrug dabei:

$$\Delta p = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ Atm.}$$

und die mittlere Bewegungsamplitude war:

$$A = 0,735 \text{ \AA E.}$$

Die elektrisch zur Erzeugung des obigen Intensitätsverhältnisses W_1/W_0 aufzuwendende Leistung N ist für verschiedene Abstände des Lichtstrahls vom Quarz in Benzol aus folgender Tabelle zu entnehmen;

Abstand cm	$V_{\text{eff.}}$ Volt	R Ohm	N Watt
0,2	9,5	38000	$2,37 \cdot 10^{-3}$
1,3	12,5	30000	$5,2 \cdot 10^{-3}$
2,3	16	24000	$10,6 \cdot 10^{-3}$

Es sinkt also die Schallintensität schnell mit dem Abstand vom Quarz.

In Hexan betrug: $\rho = 0,677$ cgs; $v = 1,111 \cdot 10^5$ cgs; $\tau = 0,9874$; $\frac{dn}{dp} = 6,55 \cdot 10^{-11}$ cgs. (Auf 18°C extrapoliert.) Der Wert dn/dp bei $12,5^\circ \text{C}$ wurde von F. Himstedt und J. Wertheimer²⁾ angegeben.

Für die Hexan-Messungen wurde nun

$$U_s = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ Watt berechnet.}$$

Die mittlere Druckamplitude und die Bewegungsamplitude betragen:

$$\Delta p = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ Atm.}$$

$$A = 0,81 \text{ \AA E}$$

Die elektrisch gemessenen Größen waren folgende:

Abstand cm	$V_{\text{eff.}}$ Volt	R Ohm	N Watt
0,25	6,5	30000	$1,41 \cdot 10^{-3}$
1,5	7	22000	$2,23 \cdot 10^{-3}$
2,8	10	20000	$5,0 \cdot 10^{-3}$

In Toluol betrug: $\rho = 0,89$ cgs; $v = 1,327 \cdot 10^5$ cgs; $\tau = 0,9949$; $\frac{dn}{dp} = 4,76 \cdot 10^{-11}$ cgs (bei 15°C). Dieser Wert dn/dp wurde auch von F. Himstedt und J. Wertheimer²⁾ gemessen. So wurde in Toluol:

1) J. Eisele, Ann. d. Phys. **76**, S. 402. 1925.

2) F. Himstedt u. J. Wertheimer, Ann. d. Phys. **67**, S. 406. 1922.

$$\Delta p = 3,08 \cdot 10^{-2} \text{ Atm.}$$

$$A = 0,705 \text{ \AA E}$$

$$\text{und } U_s = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ Watt berechnet.}$$

Im Abstand von 0,2 cm wurde $V_{\text{eff.}} = 9 \text{ Volt,}$

$$R = 30000 \text{ Ohm,}$$

$$\text{also } N = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Watt}$$

gemessen.

VI. Diskussion der Messungen

Zunächst ist zu bemerken, daß die Theorie über Erwarten gut durch das Experiment wiedergegeben wird, denn die bei Hexan gemessene Ausbeute von 79% bei 0,25 cm Abstand weist auf eine mehr als größenordnungsmäßige Übereinstimmung hin. Die Ausbeute in Benzol und Toluol ist mit 54,3% und 49% bei geringstem Abstand nicht viel schlechter als in Hexan.

Daß überhaupt optisch eine geringere Leistung gemessen wird, liegt an den bereits oben erwähnten Eigenschaften der Meßmethode, daß schon eine geringe Wölbung der Wellenflächen einen Ausfall an abgelenktem Licht hervorruft. Mit zunehmendem Abstand nimmt die Ausbeute viel schneller ab, als durch reine Dämpfung in der Schallwelle zu erwarten wäre, was demselben Umstand zuzuschreiben ist. Die zunächst fast ebenen Wellenflächen werden mit größtem Abstand zu Kugelflächen, wobei der Anteil der Schallwelle, der dem richtigen Glanzwinkel entspricht, in der Tat geringer sein muß.

Ist die Amplitude des Quarzes in der Mitte der Fläche größer als am Rande, dann ist die effektive Länge l des Lichtstrahls durch die Schallwelle kleiner als die bei den Rechnungen für l benutzte Länge des Quarzes, denn der größte Teil der Schallenergie geht durch die Umgebung der Mitte des Quarzes. Gleichzeitig trägt die Abrundung der Ecken des Quarzes zur Verminderung des effektiven Wertes von l bei, was aber die optische Ausbeute verbessern würde.

Die Unsicherheit in der Angabe des Wertes von l , in der Kenntnis der Form der Wellenflächen sowie in der Genauigkeit der für dn/dp von den Autoren angegebenen Werte verhindert die Verwendung dieser optischen Methode zur strengen Messung der Druckamplituden oder des Energietransportes einer Ultraschallwelle. Soviel läßt sich jedoch mit Sicherheit sagen, daß ein sehr hoher Prozentsatz der aufgewandten elektrischen Energie in Schallenergie der Flüssigkeit übergeht.

VII. Der Gültigkeitsbereich der Theorie

Es wurden noch folgende Messungen vorgenommen, um allgemein festzustellen, inwiefern diese optische Methode bei größeren Schallintensitäten für *relative* Messungen verwendbar sei.

Erstens wurde das Verhältnis der Intensitäten der ersten Ordnungen allein zur Gesamtintensität $2 \cdot W_1/W_0$ und zweitens das Verhältnis der gesamten abgebeugten Strahlung zur Gesamtintensität $\Sigma W_n/W_0$ als Funktion der dem Quarz zugeführten elektrischen Leistung bei geringstem Abstand des Lichtstrahls vom Quarz bestimmt.

Fig. 4 zeigt also in Toluol die Abhängigkeit von $2 \cdot W_1/W_0$ von N . Zunächst in dem Gültigkeitsbereich der Theorie steigt die Kurve linear an. Bei Erscheinen höherer Ordnungen krümmt sie sich immer mehr und erreicht ein Maximum

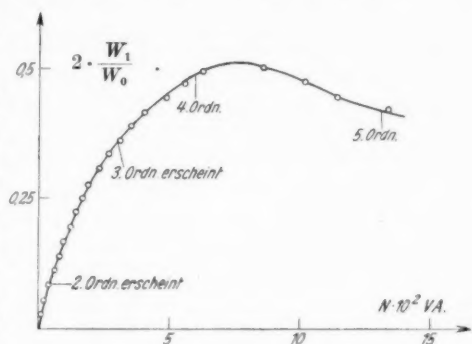


Fig. 4

Auftreten noch höherer Ordnungen fällt sie wieder ab, da dann das gebeugte Licht sich auf immer mehr Ordnungen verteilen muß. Es ist also in einem sehr kleinen Bereich möglich, die Intensität der ersten Ordnung proportional dem Quadrat der Druckamplitude zu setzen, streng nur in dem Bereich, wo noch keine höheren Ordnungen erscheinen.

Fig. 5 zeigt $\Sigma W_n/W_0$ als Funktion der Leistung N in Toluol. Die Kurve krümmt sich auch bald, hat aber natürlich kein Maximum, sondern muß im Grenzwert $N \rightarrow \infty$

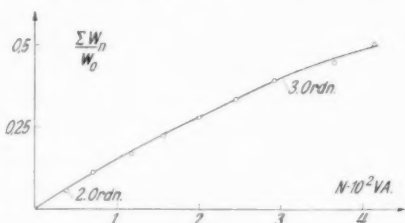


Fig. 5

gleich eins sein. Es wäre noch zu untersuchen, ob diese Intensität der gesamten abgebeugten Strahlung durch ein arctg-Gesetz darstellbar ist. Dazu müßte sich die Messung auf verschiedene Flüssigkeiten und einen größeren Bereich von N erstrecken, was mit den vorhandenen Mitteln hier nicht möglich war.

Im Rahmen dieser Messungen wurde u. a. bei resonierenden stehenden Wellen geringer Intensität das Verhältnis W_1/W_0 und die Leistung N gemessen. Aus beiden ließ sich der Wert für

das Dekrement der Schallwelle berechnen, das um einige Zehnerpotenzen höher ausfiel als nach den Berechnungen von G. G. Stokes¹⁾ zu erwarten war. Das lag daran, daß die resonierende Flüssigkeitssäule stark strahlte und so viel mehr Energie als erwartet abgeben konnte. Da hier keine Möglichkeit schien, gute Schallabsorptionswerte zu erhalten, wurden solche Messungen nicht weiter vorgenommen.

VIII. Zusammenfassung

1. Um die Energiebilanz der Schwingung zu untersuchen, wird eine optische Meßmethode angegeben, mit der es gelingt, bis auf gewisse Fehler die Schalleistung oder die mittlere Druckamplitude einer fortschreitenden Ultraschallwelle zu bestimmen. Sie beruht auf der Zerstreuung von Licht an Ultraschallwellen nach Debye und Sears. Die Debyesche Theorie wird umgeformt, wobei eine die Theorie einschränkende Bedingung eliminiert wird. Aus der Beugungsintensität wird nun direkt die pro Sekunde ausgestrahlte Schallenergie berechnet. Die Theorie bestätigt sich als erste Näherung und gibt innerhalb des Gültigkeitsbereiches gute Übereinstimmung der ausgestrahlten Schalleistung mit der dem Quarz zugeführten elektrischen Leistung. Die Fehlerquellen werden diskutiert.

2. Da die Theorie, wonach die Beugungsintensität der ersten Ordnung bei kleinen Amplituden linear mit der Schalleistung steigt, für große Amplituden nicht gilt, wird experimentell diese Abhängigkeit bestimmt. Die erste Ordnung hat ein Maximum der Intensität, die bei größeren Druckamplituden wieder fällt. Die gesamte abgebeugte Intensität könnte einem arctg-Gesetz genügen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden am Physikalischen Institut der Friedrich Schiller-Universität Jena unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Wien, gestatte ich mir an dieser Stelle für seine Mühe und das stets fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Das Entgegenkommen der Firma Carl Zeiss-Jena, insbesondere von Herrn Dr. H. Straubel, der die Quarze beschaffte, trug wesentlich zur Ermöglichung der Arbeit bei, wofür ich hier besonders danken möchte.

1) G. G. Stokes, Cambridge Transactions vol. 8. S. 287. 1845.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 15. November 1935.)